

**Beitrag zur Charakterisierung von Oxidschichten auf dem Stahl
X6CrNiTi18 10 in wäßrigen Elektrolyten bis 250°C und unter dem
Einfluß von korrosionsinduzierenden und -inhibierenden
Spezies**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.- Chem. Annett Gebert

Dresden 1996

**Beitrag zur Charakterisierung von Oxidschichten auf dem Stahl
X6CrNiTi18 10 in wäßrigen Elektrolyten bis 250 °C und unter dem
Einfluß von korrosionsinduzierenden und -inhibierenden Spezies**

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.- Chem. Annett Gebert

geboren am 05.02.1969 in Frankfurt/ Oder

Gutachter: Prof. W. Plieth
 Prof. L. Schultz
 Prof. H. Kaesche

Eingereicht am: 18.09.1995

Tag der Verteidigung: 28.03.1996

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielstellung der Arbeit	1
2.	Allgemeiner Kenntnisstand in der Literatur zur Heißwasserkorrosion	5
2.1.	Oxidschichtbildung unter Heißwasserbedingungen	5
2.2.	Der chloridinduzierte Lochkorrosionsangriff	
	- Der Oxidschichtdurchbruch -	17
2.2.1.	Wirkung des Sulfates auf die chloridinduzierte Lochkorrosion	23
3.	Lösungsweg	26
3.1.	Elektrochemische Untersuchungen	26
3.1.1.	Stromdichte- Potential- Kurven	28
3.1.2.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	29
3.1.2.1.	Grundlagen und Meßprinzip	29
3.1.2.2.	Ersatzschaltbild	31
3.1.2.3.	Impedanzspektroskopie unter Heißwasserbedingungen	34
3.1.3.	Potentiostatische Stromdichte- Zeit- Messungen	35
3.2.	Oberflächenanalytische Methoden	36

4.	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	37
4.1.	Heißwasseroxidschichtcharakteristik	37
4.1.1.	Temperaturabhängigkeit des Korrosionspotentiales	37
4.1.2.	Stromdichte- Potential- Kurven	38
4.1.3.	Impedanzspektroskopische Untersuchungen	41
4.1.3.1.	Kurvendiskussionen	41
4.1.3.2.	Ergebnisse der Kurvensimulationen	43
4.1.4.	Oberflächenanalytische Untersuchungen	48
4.1.5.	Diskussion zur Oxidschichtbildung unter Heißwasser- bedingungen	50
4.2.	Einfluß des Sulfates auf die Heißwasseroxidschichtbildung	55
4.2.1.	Stromdichte- Potential- Kurven	55
4.2.2.	Impedanzspektroskopische Untersuchungen	56
4.2.3.	Oberflächenanalytische Untersuchungen	59
4.2.4.	Diskussion zur Modifizierung der Heißwasseroxidschichten durch Sulfat	62
4.3.	Der chloridinduzierte Lochkorrosionsangriff	64
4.3.1.	Bestimmung kritischer Durchbruchpotentialbereiche	64
4.3.2.	Elektrochemische Untersuchungen zur Lochkorrosionskinetik	66
4.3.3.	Charakterisierung der lokalen Schadensform	73
4.3.4.	Mechanistische Aussagen zum chloridinduzierten Lochkorro- sionsangriff	75

4.4.	Einfluß des Sulfates auf die chloridinduzierte Lochkorrosion	78
4.4.1.	Einfluß des Sulfates auf die Lage kritischer Durchbruch- potentialbereiche	78
4.4.2.	Oxidschichtcharakteristik im chlorid- und sulfathaltigen Elek- trolyten	80
4.4.3.	Einfluß des Sulfates auf die Lochkorrosionskinetik	83
4.4.4.	Sulfateinfluß auf die lokale Schadensform	85
4.4.5.	Diskussion zur Inhibitorwirkung des Sulfates auf die chlorid- induzierte Lochkorrosion	86
5.	Zusammenfassung	90
6.	Literaturverzeichnis	96
7.	Bildanhang	106

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
A*	Konstante
a _{Cl⁻}	Chloridionenaktivität
(a _{SO₄²⁻}) _{krit.}	kritische Sulfationenaktivität
B*	Konstante
B/B	Borsäure/Borat- Puffer
C	Kapazität
C _D	Doppelschichtkapazität
C _{Schicht}	Schichtkapazität
CPE	Constant Phase Element
c _{Cl⁻}	Chloridionenkonzentration
c _{O₂}	Restsauerstoffgehalt des Autoklavelektrolyten
D	Diffusionskoeffizient
DE	Dampferzeuger
DK	Dielektrizitätskonstante
d	Abstand
d _a	Außendurchmesser der Stahlrohrprobe
E _A	Aktivierungsenergie
E _{Bind}	Bindungsenergie
f	Frequenz
I _m	Stromamplitude
i	Wechselstrom
K	Konstante (CPE- Element)
KKW	Kernkraftwerk
L	Induktivität
Q	Symbol (CPE- Element)
n	Exponent, Anpassungsparameter (CPE- Element)
R	Widerstand
R _{Elekt.}	Elektrolytwiderstand
R _{Pol}	Polarisationswiderstand
R _{Pore}	Porenwiderstand
r	Ionenradius
sr	Sputterrate

$\Delta T/\Delta t$	Aufheizgeschwindigkeit
U_{Korr}	Korrosionspotential
$U_{\text{anod.}}$	anodisches Schichtbildungspotential
U_{Loch}	Potential im Bereich der Lochkorrosion
$U_{\text{Loch krit.}}$	kritisches Lochkorrosions- bzw. Durchbruchspotential
U_m	Spannungsamplitude
U_{Null}	Potential des Nullladungspunktes
$\Delta U/\Delta t$	Potentialvorschubgeschwindigkeit
u	Wechselspannung
u_-	Ionenbeweglichkeit
$Y(j\omega)$	komplexe Admittanz ($1/Z(j\omega)$)
Y_0	Anpassungsparameter (CPE- Element)
Y'	Realteil der komplexen Admittanz
Y''	Imaginärteil der komplexen Admittanz
$Z(j\omega)$	komplexe Impedanz
Z_C	differentielle Kapazitätanz
Z_L	differentielle Induktanz
Z_R	differentielle Resistenz
Z'	Realteil der komplexen Impedanz
Z''	Imaginärteil der komplexen Impedanz
$ Z $	Betrag der Impedanz
α	dimensionsloser Anpassungsparameter (CPE- Element)
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
Φ	Depressionswinkel
φ	Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung
φ_i	Nullphasenwinkel des Stromes
φ_u	Nullphasenwinkel der Spannung
ω	Kreisfrequenz

Verzeichnis der angeführten Stähle

Kurzname	Werkstoff- Nummer	AISI- Bezeichnung
X6CrNiTi18 10/ CrNi18 8	1.4541	AISI 321
X10NiCrAlTi32 20	1.4876	INCOLOY 800
X2NiCrAlTi32 20	1.4558	INCOLOY 800 mod
X5CrNi18 10	1.4301	AISI 304
X5CrNiMo17 12 2	1.4401	AISI 316
X5CrNiMo17 13 3	1.4436	AISI 316
08Ni76Cr15Fe8	2.4816	INCONEL 600
02Ni66Cr30	2.4642	INCONEL 690 TT

1. Einleitung und Zielstellung der Arbeit

Der Untersuchung der Heißwasserkorrosion wird mit Hinblick auf ihre praktische Bedeutung in der Chemie- und Kraftwerksindustrie ein großes Interesse gewidmet.

Bei dem Betrieb von KKW- Druckwasserreaktoren stellen die häufig auftretenden Verfügbarkeitseinschränkungen bzw. nötigen Erneuerungen von Dampferzeugern (DE) aufgrund von korrosiven Schädigungen der Nadelrohre ein weltweites Problem dar /1/. Dampferzeugernadelrohre, die Primär- und Sekundärkreislauf trennen, sind wegen ihrer geringen Wandstärke (1,4 mm), die einen möglichst großen Wärmeübergang realisieren soll, eine besondere Schwachstelle im System /2/.

Als Rohrmaterialien werden hochlegierte austenitische Ti- stabilisierte Stähle (X6CrNiTi18 10; INCOLOY 800) und Nickelbasislegierungen (INCONEL 600; INCONEL 690 TT), die bei Raumtemperatur durch Aufwachsen submikroskopisch dünner chromreicher Passivschichten eine hohe Resistenz gegen flächigen Korrosionsabtrag besitzen, verwendet.

Unter hydrothermalen DE- Betriebsbedingungen bilden sich oxidische Deckschichten aus, deren Struktur und Zusammensetzung sich wesentlich von denen der gut schützenden Passivschichten unterscheiden.

Das kritische Zusammenwirken von werkstoff-, medien- und belastungsseitigen Bedingungen begünstigt bei oxidschichtbedeckten Metalloberflächen das Auftreten lokaler Korrosionsschäden wie Lochkorrosion und/ oder Spannungsrisskorrosion /3/4/.

Diese insbesondere chloridinduzierten Korrosionsschäden können sich über die gesamte Rohrwand ausbreiten und damit einen Aktivitätsdurchbruch in den 2. Kreislauf ermöglichen. Aus Sicherheitsgründen müssen die defekten Rohre verschlossen werden, was zu einer Verringerung der Wärmeübergangsfläche und damit des Wirkungsgrades führt.

Hauptsächlich werden die Schädigungen durch Nichteinhaltung der notwendigen Wasserchemie des Sekundärkreislaufes verursacht /5/.

In konstruktiv bedingten Spaltbereichen zwischen Nadelrohren und Halterungen kann eine lokale Chloridionen-anreicherung¹ bis zur 10^5 -fachen Konzentration des Kreislaufwassers ($0,5 \mu\text{g/l}$) erfolgen, die einer $0,01 \text{ M}$ Lösung entspricht /6/. Bei seewassergekühlten KKW wurden zusätzlich Chlorideinbrüche infolge Kondensatorlecks beobachtet, die kurzzeitig zu einer extrem hohen Chloridkonzentration (bis 800 mg/l) führten /1/.

Der durch Chlorideinwirkung eingeleitete Lochfraßangriff kann ein Initialschritt der gefährlichen Spannungsrißkorrosion sein. Derartige Schädigungsformen wurden vorrangig an DE- Nadelrohren aus dem Stahl X6CrNiTi18 10 gefunden /7/8/.

Bei dünnwandigen Bauteilen sind aufgrund der kurzen Rißweglänge die initiiierenden Prozesse der zeitlich bestimmende Anteil und damit maßgebend für die Lebensdauer.

Nach der Adsorption von Chloridionen auf der Oxidoberfläche ist der Schichtdurchbruch, d.h. das Vordringen der Ionen zur Metalloberfläche, ein weiterer wichtiger Schritt bei der Lochfraßeinleitung. Deshalb ist die Ausbildung gut schützender Deckschichten auch unter Heißwasserbedingungen eine wichtige Voraussetzung zur Verhinderung lokaler Korrosionsprozesse.

Während des KKW- Betriebes gelangen durch Abrieb von Ionenaustauscherharzen und durch den Schwefelsäure- Regenerierschlupf schwefelhaltige Spezies, insbesondere Sulfationen², in das Sekundärkreislaufwasser /9/.

Grundlegende Kenntnisse über die Wirkung von Sulfat auf unter hydrothermalen Bedingungen ablaufende Prozesse sind demzufolge notwendig, um die Gefährlichkeit des Eintrages derartiger Verunreinigungen abschätzen zu können.

In einigen in der Literatur veröffentlichten Arbeiten und auch durch Voruntersuchungen im Hause konnte gezeigt werden, daß das bisher im allgemeinen als inert /10/ angesehene Sulfat in Abhängigkeit vom pH- Wert sowohl inhibierend als auch stimulierend in das lokale Korrosionsgeschehen eingreifen kann.

¹Chloridionen im folgenden auch kurz Chlorid genannt

²Sulfationen im folgenden auch kurz Sulfat genannt

In der vorliegenden Arbeit steht der Inhibitoreffekt des Sulfates auf die chloridinduzierte Lochkorrosion im Mittelpunkt.

Der allgemeine Wirkmechanismus ist noch nicht eindeutig aufgeklärt, es wird jedoch davon ausgegangen, daß vor allem die Initialprozesse beeinflußt werden. Die Meinungen darüber, welcher Schritt der Lochkorrosionsinitiierung - die Chloridionenadsorption oder der Oxidschichtdurchbruch - primär durch Sulfationen gehemmt wird, sind unterschiedlich. Darüber gilt es im besonderen nähere Informationen zu gewinnen.

Um letztendlich Aussagen zur Sulfatinhibitionswirkung ableiten zu können, müssen systematisch Bildungs- und Durchbruchprozesse von Heißwasser-oxidschichten und deren Beeinflussung durch Sulfat untersucht werden.

Ausgehend davon ergeben sich die **Zielstellungen** und die **Gliederung** der Arbeit:

- Charakterisierung der im Heißwasserelektrolyten gebildeten Oxidschichten in Abhängigkeit von Temperatur und Bildungspotential
- Untersuchung des Sulfateinflusses auf die Schichtbildung
- Untersuchung des chloridinduzierten Lochkorrosionsangriffes unter Heißwasserbedingungen und Ableitung von Aussagen zum Mechanismus des Oxidschichtdurchbruchs
- Vertiefende Beschreibung der Inhibitorwirkung des Sulfates auf den chloridinduzierten Lochkorrosionsangriff

Mit dieser Vorgehensweise ist es möglich, aufbauend auf Erkenntnissen aus den vorangegangenen Untersuchungen, die jeweiligen Ergebnisse zu diskutieren. Auf die Charakterisierung der Heißwasser-oxidschichten wird ein besonderes Gewicht gelegt, da sie die Basis für das Verständnis aller weiteren Prozesse bildet.

Aufgrund seiner starken Anfälligkeit gegenüber Lochkorrosion und lochkorrosionsinduzierter Spannungsrißkorrosion wird der Stahl X6CrNiTi18 10 (AISI 321; Werkstoff 1.4541) für diese Grundlagenuntersuchungen gewählt.

Die Auslagerung der Stahlproben erfolgt im entlüfteten schwach alkalischen Grundelektrolyten am Korrosionspotential und bei ausgewählten anodischen Potentialen im Temperaturbereich von 150 °C bis 250 °C im Autoklav unter stationären Bedingungen.

Zur Ermittlung von Chlorid- oder/ und Sulfationeneinflüssen wird in ausgewählten Konzentrationsbereichen (0,01 M Chlorid und 0,001 M- 0,1 M Sulfat) gearbeitet.

2. Allgemeiner Kenntnisstand in der Literatur zur Heißwasserkorrosion

2.1. Oxidschichtbildung unter Heißwasserbedingungen

Untersuchungen zum Oxidschichtwachstum unter hydrothermalen Bedingungen im für den KKW- Betrieb relevanten Temperaturbereich von 80°C bis 300°C sind in der Literatur umfangreich beschrieben. Dabei wurden die Schichten hauptsächlich mit oberflächenanalytischen Methoden charakterisiert.

Bei Übergang zu höheren Temperaturbereichen wird die auf Oberflächen hochlegierter Stähle bei Raumtemperatur existente Passivschicht instabil. Michel /11/ geht davon aus, daß bei Erreichen einer kritischen Temperatur und/ oder eines kritischen pH- Wertes die Auflösung des Passivoxids schneller verläuft als dessen Neubildung und damit der ursprüngliche Passivzustand aufgehoben wird.

Winkler /12/ gibt an, daß unter optimalen Bedingungen (hoher pH- Wert und Sauerstoffgehalt des Elektrolyten) die Passivität bis maximal 180 °C aufrechterhalten werden kann.

Im Heißwasser bilden sich oxidische Deckschichten mit veränderter Morphologie und Zusammensetzung aus. Das Schichtwachstum resultiert aus einer erhöhten Metallauflösung und wird von vielen Faktoren beeinflusst, wie /13/:

- Temperatur
- pH- Wert des Elektrolyten
- Sauerstoffgehalt des Elektrolyten
- Bildungspotential
- Legierungszusammensetzung

Man hat allgemein festgestellt, daß die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses durch den Transport der Reaktionsteilnehmer durch die bestehende Oxidschicht kontrolliert wird.

Heißwasseroxidschichten, die in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen bis zu einigen Mikrometern Dicke aufwachsen können, weisen eine **Duplexfilmstruktur** (**Bild 1**) auf. Es können innere und äußere Schichtbereiche unterschieden werden /14/15/16/ 17/.

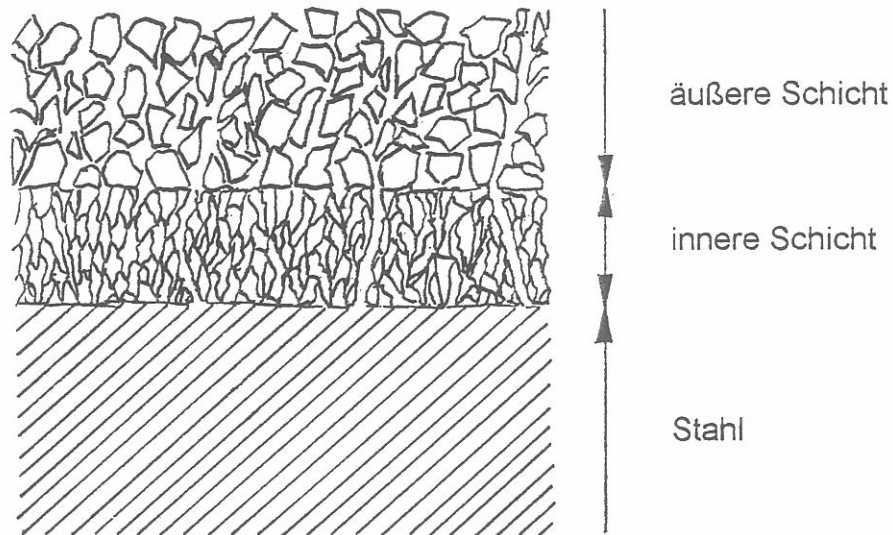


Bild 1 Duplexfilmstruktur von Heißwasseroxidschichten

Die dünne, gut haftende innere Schicht besitzt eine dichte, wenig poröse Struktur aus kleinen Kristallen, da sie in das Gitter des ursprünglichen Metalles volumenbegrenzt hineinwächst. Die äußere Schicht wird durch aufwachsende Oxidkristalle ohne Volumenbegrenzung gebildet. Sie ist poröser und weniger gut haftend.

Einige Autoren erweitern dieses Duplexfilmmodell durch Berücksichtigung einer hydratisierten äußeren Schicht ("Dreifaktormodell " /18/19/) bzw. durch Unterteilung der lösungsseitigen Schicht in einen äußeren Niederschlagsbereich und eine Zone, gebildet durch Bruch der inneren Oxidschicht (" Dreischichtmodell " /20/).

An der Schichtbildung nehmen aufgrund nichtselektiver Oxidation alle Legierungselemente teil /21/. Für Cr- Ni- Stähle wurde unter außenstromlosen Bedingungen nachgewiesen, daß die kompakte innere Schicht besonders chrom- und nickelreich ist, während die äußere Schicht einen hohen Eisenanteil besitzt /22/.

Castle und Clayton /23/ stellten bei Untersuchungen am austenitischen Cr- Ni- (18/ 8)- Stahl fest, daß bis 120 °C chrom- und eisenreiche Schichten stark überlappen, im Temperaturbereich von 120 °C bis 160 °C jedoch eine zunehmende Separation von Chrom(III)- und Eisen(II)/ (III)- spezie einsetzt.

Bis 200 °C ist die Ausbildung des Duplexfilmes, bestehend aus einer metallseitigen Phasengrenzzone aus Chrom(III)- oxid (Cr_2O_3) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und einer elektrolytseitigen Oxy- Hydroxid- Schicht mit Spinellstruktur ($\text{M(III)}_5\text{M(II)}_3\text{O}_6(\text{OH})_5$), abgeschlossen.

Szklarska- Smialowska et al. /24/ bestätigten, daß ab 150 °C (bis 200 °C) auf dem Stahl AISI 304 innere Metalloxidbereiche (Me_2O_3) und äußere Metallhydroxid/ -oxyhydroxidschichten (MeOH/ MeOOH ; Me= Fe, Cr, Ni) unterschieden werden können.

Robertson /21/ fand auf Cr- Stählen in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 200 °C bis 350 °C eine innere Fe- Cr- Ni- Spinelloxidschicht mit einer darübergelagerten Magnetitschicht (Fe_3O_4).

Thieme et al. /25/ deuteten aus ramanspektroskopischen Untersuchungen der im Boratpuffer auf dem austenitischen Stahl X6CrNiTi18 10 hydrothermal bei 300 °C erzeugten Oxidschichten die Anwesenheit von Magnetit, Chrom(III)- oxid und Fe- Cr- Mischoxiden.

Nakayama und Oshida /26/ wiesen Spinelloxide ($\text{NiO}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ und NiFe_2O_4) als Hauptbestandteile der Oberflächenschicht auf dem austenitischen Cr- Ni- (18/ 8)- Stahl nach 24 h Exposition im neutralen Elektrolyten bei 300 °C nach.

Zusammenfassend leitet sich aus diesen Literaturbeispielen eine Temperaturabhängigkeit der Schichtzusammensetzung im Bereich von 80 °C bis 300 °C ab. Mit der Zusammensetzungsänderung einhergehend wurde von vielen Autoren eine Umwandlung der halbleitenden Eigenschaften der Oxidschichten festgestellt, die auch besonders für die lokalen Korrosionsprozesse von Bedeutung sind (Kap. 2.2. S. 20).

Der **Stofftransport** über die bereits bestehende Oxidschicht ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Schichtbildungsreaktion. Unter Heißwasserbedingungen werden in der Literatur verschiedene Wachstumsmodelle diskutiert.

Das von Castle und Masterson /27/ beschriebene Porendiffusionsmodell geht davon aus, daß der gesamte Stofftransport über das Porensystem der Schicht erfolgt. Triebkräfte sind die Gradienten des chemischen Potentials der diffundierenden Spezies über die Schichtdicke /28/, hervorgerufen durch Konzentrations- und Stöchiometriegradien im Oxid /16/29/30/.

Sauerstoffhaltige Spezies (H_2O , OH^- , O_2) wandern über Oxidporen zur Metall/ Oxid- Phasengrenze und setzen sich dort mit den am Porengrund durchgetretenen Metallkationen um.

Entgegengesetzt diffundieren Metallkationen durch die Poren zur Oxid/ Elektrolyt- Phasengrenze und bilden nach einem Lösungs- Fällungs- Mechanismus die äußere Oxidschicht. Die Kristallinität dieser Schicht hängt von den Möglichkeiten für Kristallkeimbildung und -wachstum ab /28/.

Keimbildungsprozesse werden durch eine schnelle sehr hohe Lösungsübersättigung im Grenzflächenbereich begünstigt, während das Kristallwachstum eine anhaltende Übersättigung erfordert. Die dünne, kompakte innere Schicht des Oberflächenduplexfilmes bestimmt die Kristallisationsprozesse der äußeren Schicht, da sie aufgrund ihrer geringen Porosität die Kationenauswärtsdiffusion kontrolliert.

Winkler /12/ vertritt die Ansicht, daß sich beide Schichten durch diesen Lösungs- Fällungs- Mechanismus ausbilden, wobei die unterschiedliche Struktur der Bereiche auf die spezifischen Bildungsenthalpien der aufwachsenden Oxide zurückzuführen ist.

Robertson /17/21/31/ diskutiert das Festzustandsdiffusionsmodell im Temperaturbereich von 200 °C bis 350 °C, welches auch den Zugang von sauerstoffhaltigen Spezies zum Metall über die Poren erklärt, jedoch die Auswärtsdiffusion der Metallkationen entlang Oxidkorn Grenzen und ihre Direktoxidation mit den Sauerstoffionen der Lösung zum Oxid beschreibt. Die Defektkonzentration im Oxidgitter und der Gittertyp beeinflussen den Kationenfluß über die Schicht. Die Diffusion der Kationen ist mit einem Elektronen- bzw. Protonenkompensationsstrom zur Wahrung der Elektroneutralität verbunden.

Die Lage der Legierungselemente in der Schicht ist nach Robertson auf ihre unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit im Oxid zurückzuführen:



Die gleiche Reihenfolge geben Allen et al. /32/ für die Kationenmobilität im flächenzentrierten kubischen Spinellgitter (AB_2O_4) an.

Einige Autoren schlagen für den Massentransport durch die Oxidschicht einen Defektstellenmechanismus vor, der auf die halbleitenden Eigenschaften der Oxide zurückgeht /33/34/35/36/.

Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wandern die Ladungsträger über Anionen- und Kationenleerstellen und über Zwischengitterplätze des Oxidgitters zu den Phasengrenzen. Dort schließt sich eine Direktoxidation an.

Die Defektkonzentrationen in der Schicht sind von den Bildungsbedingungen (Potential, Verunreinigungen /37/, pH-Wert /31/, Temperatur /38/, Feucht- und Trockenphasen /39/) abhängig und haben einen Gradienten über die Schichtdicke.

Das Porenmodell wird im allgemeinen bevorzugt, da /12/:

- die ermittelte Aktivierungsenergie $E_A = 55 \text{ kJ/mol}$ der Korrosion /11/ viel zu niedrig ist, um eine Festzustandsdiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ableiten zu können
- Aktiv/ Passiv- Übergänge beobachtet wurden, die nur am Grund wassergefüllter Poren möglich sind

Gleichzeitig weist dieses Modell jedoch auch Mängel auf /31/:

- es geht davon aus, daß sich die Poren über die gesamte Schicht von äußerer zu innerer Phasengrenze ausdehnen
- es erklärt nicht die Gleichheit der Korrosionsgeschwindigkeit in Wasser und Dampf

Die Diskussion zeigt, daß dieses eine Modell nicht ausreicht, um die komplexen Prozesse der Oxidschichtbildung im Heißwasser umfassend zu erklären. Hüttner /28/ weist darauf hin, daß mit der Festzustandsdiffusion nur sehr kurze Wegstrecken, möglicherweise von der Metall/ Oxid- Phasengrenze bis zu einem Porengrund /40/, überwunden werden können.

Offensichtlich müssen, wie Stellwag /41/ auch feststellte, mehrere Modelle berücksichtigt werden. Ensling et al. /42/ führten Untersuchungen zur Oxidschichtwachstumskinetik an verschiedenen Fe- Cr- Ni- Legierungen durch und gelangten zu der Erkenntnis, daß Diffusionsprozesse entlang Korngrenzen im Oxid, Poren und Versetzungen, begleitet von Veränderungen der Porengröße, die Korrosionsrate bestimmen.

Eine Möglichkeit, Aussagen zur **Wachstumskinetik** der Schichten zu treffen, bietet die zeitliche Verfolgung der Schichtdickenänderung /4/.

Man kann allgemein davon ausgehen, daß die ohne Volumenbegrenzung aufwachsende äußere Oxidschicht maßgebend für das Dickenwachstum ist, ihre Wachstumsrate jedoch von der inneren Schicht kontrolliert wird.

Szklarska- Smialowska et al. /43/ geben an, daß auf dem Stahl AISI 304 unterhalb 200 °C dünne Schichten nach logarithmischem Zeitgesetz aufwachsen. Auch Castle und Clayton /23/ wiesen am Cr- Ni- (18/ 8)- Stahl bis 200 °C ein logarithmisches Wachstumsgesetz nach.

Oberhalb 200 °C setzt ein verstärktes Schichtwachstum ein /44/.

Die Untersuchungen von Mabuchi et al. /45/ ergaben, daß die Korrosionsrate mit der Temperaturerhöhung steigt und daraus größere Schichtdicken resultieren.

Ensling et al. /42/ stellten fest, daß zur Beschreibung des Oxidschichtwachstums auf Fe- Cr- Ni- Legierungen bei 295 °C sowohl das parabolische als auch das logarithmische Gesetz geeignet ist.

Als Kriterium für die **Schutzwirkung** der Oxidfilme gegen flächige Korrosion kann nicht nur die Schichtdicke gelten, sondern auch die **Porosität**.

Winkler /12/ und Bosholm, Ender /14/ geben als Bedingung für einen wirksamen Korrosionsschutz die Ausbildung und Erhaltung dichter, porenfreier Deckschichten an.

Als Poren werden hauptsächlich die Hohlräume zwischen den Kristallen /11/, aber auch Risse aufgrund mechanischer Spannungen durch Volumenausdehnung der inneren Schicht /14/ oder strukturelle Störungen an Grenzen zwischen kompakter Schicht und Einzelkristallen /41/ verstanden.

Ein hohes Kristallwachstum hat ein starkes Dickenwachstum zur Folge, führt jedoch gleichzeitig zur Ausbildung großer elektrolytgefüllter Zwischenräume, die einen wenig gehemmten Massentransport zulassen.

Feinkristalline Schichten sind weniger porös und damit transporthemmender. Deshalb ist den inneren Schichtbereichen aufgrund ihrer kompakten Struktur ein besserer Schutzeffekt zuzusprechen als den äußeren.

Die Stabilität der Poren während der Schichtbildung wird in der Literatur unterschiedlich diskutiert.

Thomas /46/ erklärt das Nichtzuwachsen der Poren mit einer hohen Oberflächenenergie der Korngrenze zwischen sich berührenden Kristallen.

Harrison /47/ vertritt die Vorstellung der Porenblockierung (Selbstblockierung durch OxidAusfällung, Blockierung angrenzender Poren durch Volumenausdehnung des Oxides) und der Porenneubildung durch spannungsinduziertes Reißen der Oxidschicht.

Ein niedriger pH- Wert verhindert nach Bohnsack /48/ eine OxidAusfällung in den Poren.

Tomlinson /50/ fand bei Untersuchungen an niedriglegierten Stählen heraus, daß durch Korrosion freigesetzter Wasserstoff zur Magnetitauflösung an den Porenwänden beiträgt.

Bignold et al. /49/ geben an, daß ein Oxidwachstum in den Poren verhindert wird, wenn die Sauerstoffaktivität in den Poren gleich der im angrenzenden Oxid ist.

Einige Autoren beschreiben die Schutzwirkung der Deckschicht in Abhängigkeit vom **Chromgehalt** der Legierung.

Robertson /31/ führt die 10- mal geringere Korrosionsrate von hochlegierten Stählen und Nickelbasislegierungen unter Heißwasserbedingungen im Vergleich zu niedriglegierten Stählen auf die Ausbildung chromhaltiger, wenig poröser Korrosionsfilme zurück.

Bei Raumtemperatur weist ein Stahl mit einem Chromgehalt von bis zu 10 % eine eher " eisenähnliche " Korrosionsbeständigkeit auf. Oberhalb 15 % wird ein " chromähnliches " Verhalten beobachtet, daß auf die Ausbildung einer stark passivierenden Chromoxidschicht zurückgeht /13/.

Im Ergebnis der Untersuchungen an Fe- Cr- Modellegierungen (2- 40 % Chrom) bei 250 °C stellten Schneider et al. /35/ fest, daß bei niedrigem Bildungspotential auf chromarmen Legierungen ausgeprägte Kristallschichten mit großen Zwischenräumen existieren, die schlechter isolierend wirken als die auf chromreichen Legierungen aufwachsenden dünnen, feinkristallinen bis amorphen Schichten mit geringer Porosität.

McBee et al. /51/ geben einen Chromgehalt von 24 % an, oberhalb dessen sich völlig amorphe Schichten ohne Möglichkeiten für einen Massentransport formen.

Angeliu et al. /52/ zeigten, daß sich auf Nickelbasislegierungen mit höherem Chromanteil (30 % im Vergleich zu 17 %) eine Chrom(III)- oxidphase (Cr_2O_3) ausbildet, die schützender wirkt als eine Nickelhydroxidschicht ($\text{Ni}(\text{OH})_2$).

Eine gute Möglichkeit, die Schutzwirkung von Oxidschichten auf Stahloberflächen abzuschätzen, bietet die Ermittlung elektrochemischer Eigenschaften des Elektrodensystems Legierung/ Oxid/ Elektrolyt.

Der Polarisationswiderstand charakterisiert bei der Heißwasserkorrosion den Grad der Hemmung des für die Elektrodenreaktionen geschwindigkeitsbestimmenden Massentransportes durch die Schicht. Er ist in enger Verbindung mit dem Porenwiderstand der Oxidschicht zu betrachten.

Die Elektrodenkapazität setzt sich aus einem Doppelschicht- und einem Oxidschichtanteil zusammen /20/. Die Doppelschichtkapazität liefert Informationen über die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht, wovon ausgehend Möglichkeiten für den Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze abgeleitet werden können /53/54/.

Die Oxidschicht wirkt als Dielektrikum /55/, ihre Kapazität läßt sich mit der für den Plattenkondensator gültigen Gleichung:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad (1)$$

berechnen /56/. Aus dieser Beziehung ergibt sich eine Abhängigkeit von den dielektrischen Eigenschaften der schichtbildenden Oxide und der Schichtdicke.

Verschiedene elektrochemische Verfahren werden zur Bestimmung dieser Kennwerte angewandt, u. a. die elektrochemische Impedanzspektroskopie (Kap. 3.1.2. S. 29). Da die Untersuchung der Schutzeigenschaften von Heißwasseroxidschichten ein Gegenstand dieser Arbeit ist, werden die in der Literatur zu dieser Thematik veröffentlichten Erkenntnisse zur Diskussion der eigenen Ergebnisse herangezogen.

Der **Sauerstoffgehalt** des Elektrolyten spielt eine wichtige Rolle bei der Bildung von Heißwasseroxidschichten.

Asakura et al. /20/ wiesen am Stahl AISI 304 eine mit der Erhöhung der Sauerstoffkonzentration (20- 1000 ppb) einhergehende abnehmende Korrosionsrate im Temperaturbereich von 200 °C bis 290 °C nach und führten dies darauf zurück, daß die Oxidation der Legierungselemente zur Bildung der kompakten inneren Schicht gefördert und damit die Auflösung des Grundmetalles insgesamt gehemmt wird.

Eine Erhöhung der Korrosionsrate bei steigendem Sauerstoffgehalt für C- Stahl bei 100 °C bis 250 °C wurde von Horii et al. /57/ gefunden, verbunden mit einer Zunahme der Oxidschichtdicke und einer Änderung der Schichtzusammensetzung. Sie schlußfolgern, daß der Trend der Korrosionsrate auf eine erhöhte Triebkraft für die Auswärtsdiffusion der Eisen(II)- Ionen zurückzuführen ist. Die Ausbildung einer kompakten Maghemitschicht (γ -Fe₂O₃) bei bestimmten Temperaturen und Sauerstoffgehalten verursacht dagegen eine Senkung der Korrosionsrate.

Winkler /12/ sagt aus, daß durch Sauerstoffanwesenheit die Sättigungswerte für die Korrosionsproduktbildung im grenzflächennahen Bereich schneller erreicht und damit Kristallisationsprozesse gefördert werden.

Auch Hüttner /28/ gibt den Sauerstoff als wichtige Einflußgröße auf Dicke und Zusammensetzung der oxidischen Deckschicht auf Cr-Ni-Stählen im hochreinen Wasser an. Ist Sauerstoff im Elektrolyten vorhanden, übernimmt er die katodische Teilreaktion der Korrosionsreaktion und beeinflußt damit das sich einstellende freie Korrosionspotential /53/.

Indig /58/ und Molander et al. /59/ zeigten, daß das Korrosionspotential hochlegierter Stähle mit dem Sauerstoffgehalt der Lösung absinkt. Die Abhängigkeit deutet sich in einem S-förmigen Kurvenverlauf an (**Bild 2**).

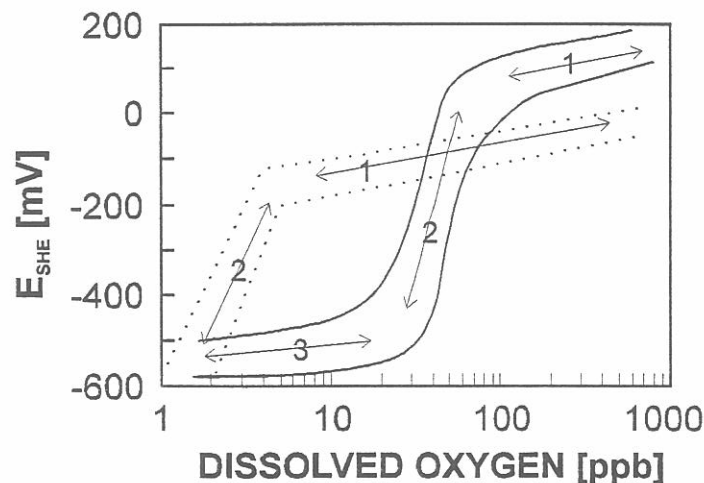


Bild 2 Korrosionspotential als Funktion des Sauerstoffgehaltes des Heißwasserelektrolyten für AISI 304 bei 274 °C /58/ (—) und für AISI 316 bei 250 °C /59/ (...) (entnommen aus /30/)

Durch die Potentialverschiebung erfolgt ein Übergang in neue Stabilitätsbereiche der Metalloxidspezies, woraus sich eine veränderte Schichtzusammensetzung ableitet (siehe auch Abschnitt " Elektrodenpotential " S. 15).

Der **pH-Wert** des Elektrolyten ist von großer Bedeutung für das Wachstum und die Aufrechterhaltung stabiler Heißwasseroxidschichten.

Winkler /12/ weist im Zusammenhang damit darauf hin, daß die Oxide eine minimale Löslichkeit bei dem pH-Wert besitzen, der mit dem Nulladungspotential korrespondiert. Dieser liegt für die sich auf Cr- Ni- Stählen ausbildenden Oxide bei Raumtemperatur im alkalischen Bereich ($\text{pH}^{25^\circ\text{C}} = 8-10$). Bei Abweichung von diesem Bereich werden Protonierungs- und Auflösungsprozesse gefördert.

Honda /60/ beobachtete auf Cr- Ni- Stahloberflächen bei 288°C im schwach alkalischen Medium feinkristallinere Schichten als unter sauren Bedingungen.

Robertson /31/ führt die niedrige Korrosionsrate hochlegierter Stähle in neutralen bis schwach alkalischen Lösungen ($\text{pH}^{300^\circ\text{C}} = 6-9$) auf eine geringe Verbreitung von Leerstellen und Zwischengitterfehlstellen im Oxidgitter zurück, über die der Kationenfluß realisiert wird.

Eine weitere wichtige Einflußgröße der Oxidschichtbildung ist das **Elektrodenpotential**.

Die Zusammensetzungsänderungen der Oxidfilme in Abhängigkeit vom Potential lassen sich durch Betrachtung von POURBAIX- Diagrammen nachvollziehen /61/. Chen, Aral und Theus /62/ haben, ausgehend von Literaturdaten, derartige Diagramme für verschiedene Metall- Wasser- Systeme im Temperaturbereich von 25°C bis 300°C kalkuliert, die auch die Effekte von gelöstem Sauerstoff und von korrosionsbeeinflussenden Anionen in Betracht ziehen.

In Abhängigkeit von Potential und pH- Wert ergeben sich thermodynamische Stabilitäts- und Existenzbereiche für die Metallverbindungen. Bei Anwendung der Diagramme, die auf Gleichgewichtssysteme zurückgehen, muß jedoch berücksichtigt werden, daß Korrosionsvorgänge Nichtgleichgewichtsprozesse sind /28/ und der angegebene pH- Wert der an der Oberfläche des entsprechenden Metalles vorherrschende ist und lokal variieren kann /64/.

Bogaerts und Bettendorf /44/ benennen die erhöhte Reaktivität von Fe- Cr- Ni- Legierungen oberhalb eines hohen anodischen Potentials infolge der Elektrooxidation von Chrom(III)- oxidverbindungen zu löslichen Chrom(VI)- produkten als Transpassivität.

Die Initiierung der Transpassivität läßt sich nach Sato /63/ mit dem Halbleiterbandmodell erklären. Unter anodischer Polarisation wird das Fermi-Niveau erniedrigt und Bandverbiegungen treten auf. Wenn das Fermi-Niveau an der äußeren Seite des Oxidfilmes unter die Valenzbandkante sinkt, tunneln Elektronen durch den Film, eine Ansammlung positiver Löcher findet in den äußeren Oxidschichtbereichen statt und ein erhöhter Stromfluß kann beobachtet werden.

Die Herauslösung der Chrom(III)-spezies muß nicht unbedingt zum Schichtdurchbruch führen, sondern die gleichzeitige Bildung einer neuen Oxidschicht erzeugt einen Zustand der Sekundärpassivität.

Schneider et al. /35/67/ untersuchten durch Aufnahme potentiostatischer Strom-Zeit-Verläufe Mechanismen der Oxidschichtbildung auf Fe-Cr-Legierungen bei 250 °C im schwach alkalischen Elektrolyten und erklärten den Zusammenhang zwischen potentialabhängiger Schichtzusammensetzung und Wachstumsmechanismus.

Bei niedrigen anodischen Bildungspotentialen wachsen nur insgesamt dünne Schichten auf der Stahloberfläche, da die anfänglich starke Eisenauflösung schon nach kurzer Zeit durch Ausbildung einer dichten, diffusionshemmenden chromhaltigen Oxidschicht gehemmt wird und somit das Wachstum der dickenbestimmenden äußeren Eisenoxidschicht eingeschränkt ist.

Bei sehr positiven Potentialen ermöglicht die Herauslösung der Chromspezies eine feldstärkekontrollierte Direktoxidation der Oberfläche zu Eisenoxiden und Spinellen, die mit einer hohen Schichtwachstumsrate verbunden ist.

2.2. Der chloridinduzierte Lochkorrosionsangriff - Der Oxidschichtdurchbruch

Die sich auf realen Metalloberflächen ausbildenden Oxidfilme weisen sowohl in ihrer Struktur als auch in ihrer Zusammensetzung Inhomogenitäten auf, von denen ausgehend die Deckschicht bei Anliegen eines kritischen Potentials im Passivbereich des Metalles von aggressiven Anionen durchbrochen werden kann. Die zur Metallphasengrenze vorgedrungenen Anionen aktivieren im starken Maße die anodische Metallauflösung. Zwischen den kleinen anodischen Flächen und den angrenzenden, katodisch wirkenden oxidbedeckten Metalloberflächen besteht eine Potentialdifferenz, es bilden sich Aktiv- Passiv-Zellen heraus. Die lokale Fixierung der Anodenbereiche durch die sie umgebenden Katodenflächen führt zu Lochkorrosionserscheinungen /37/.

Ist die Bildung eines Lochkeimes, der ersten aktiven Stelle der Metallauflösung /54/, abgeschlossen, setzt ein autokatalytisches Lochwachstum ein /64/.

Somit kann der Lochfraßmechanismus als Zweistufenprozeß betrachtet werden /65/.

Die Initialprozesse der Lochkeimbildung sind von besonderer Bedeutung, da ihre Geschwindigkeit die Länge der Inkubationszeit bis zur lokalen Schädigung des Metalles und damit letztendlich die Lebensdauer des Bauteiles wesentlich bestimmt.

Chloridionen sind sehr aggressive Lochfraßinitiatoren, da sie aufgrund ihrer hohen Ionenbeweglichkeit ($u_{\text{Cl}^-} = 8,27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sV}$), ihres geringen Ionenradius ($r = 0,181 \text{ nm}$) und ihrer guten Polarisierbarkeit /66/ in starkem Maße mit der oxidischen Deckschicht wechselwirken können.

Die spezifische Adsorption der Chloridionen an energetisch begünstigten Oberflächenplätzen des Oxidfilmes (Risse, Kratzer, Einschlüsse, Ausscheidungen, Gitterdefekte, Korngrenzen) ist der erste Schritt des lokalen Angriffsprozesses /61/71/.

Zum Schichtdurchbruch, d. h. zum Vordringen der Chloridionen zur Metallphasengrenze, werden in der Literatur mehrere Mechanismen diskutiert:

a, Chemisch- mechanische Modelle

Hoar /68/ geht davon aus, daß die hohen Abstoßungskräfte zwischen den adsorbierten Anionen die Phasengrenzspannung erniedrigen und somit die Ausbildung von Rissen initiiert wird, durch die der Elektrolyt zur Metalloberfläche gelangen kann.

Sato /69/ führt den Oxidfilmriß auf mechanische Spannungen infolge eines Elektrostriktionsdruckes zurück (Elektrostriktion= Deformation eines Festkörpers unter der Wirkung eines elektrischen Feldes /70/).

b, Anionen- Penetrations/ Migrations- Mechanismus /22/44/71/

Die Chloridionen penetrieren durch die Oxidschicht, ohne sie lokal zu zerstören. Die Penetration wird hauptsächlich ermöglicht durch Diffusion der Ionen in den Poren, aber auch durch Ionenaustausch mit den Sauerstoffionen des Gitters oder durch einen Prozeß, der die Bildung von Kationenleerstellen einschließt. Erreichen die Chloridionen die Metall/ Oxid- Phasengrenze, unterstützen sie die Metallionen beim Herauslösen aus dem Metallgitter. Die herausgelösten Spezies diffundieren über die Kanäle im Oxid auswärts.

c, Adsorptions- Auflösungs- Mechanismus /44/71/72/73/

Chloridionen werden auf der Filmoberfläche um ein Kation (bevorzugt nahe einer Anionenleerstelle) adsorbiert. Es wird ein Übergangskomplex mit hoher Energie gebildet, der sich vom Oxidgitter abtrennt und damit den lokalen Filmbruch initiiert. Durch Verringerung der Entfernung zwischen Initiierungsstelle und Metall/ Oxid- Phasengrenze erhöht sich lokal die anodische Feldstärke und fördert dadurch die Auflösung. Dieser Prozeß hält solange an, bis das blanke Metall mit dem Elektrolyten kontaktiert.

d, Punktdefektmodell /36/74/75/

Unter der Annahme, daß die unter Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes durch den Film auswärtsdiffundierenden Metallkationen in Lösung gehen und nicht zum Filmwachstum beitragen, bilden sich an der Metall/ Oxid- Phasengrenze Kationenleerstellen, die in das Metall diffundieren. Ist jedoch die Geschwindigkeit der Auswärtsdiffusion der Kationen größer als die der Leerstellendiffusion in das Metall, kommt es zur Ausbildung von Leerstellenkondensaten. Chloridionen besetzen die Anionenleerstellen in der äußeren Schicht des Oxidfilmes und erhöhen das elektrische Feld über dem Film, was eine beschleunigte Metallionenwanderung zur Folge hat. Erreicht das Leerstellenkondensat eine kritische Größe, findet ein lokaler Kollaps statt, der zu einer schnelleren Filmauflösung als in anderen Bereichen führt.

e, (Halbleiterbandmodell)

Das in Kap. 2.1. S. 16 beschriebene Halbleiterbandmodell zur transpassiven Metallauflösung wird dahingehend erweitert, daß durch Adsorption und Einbau von Chloridionen in den Oxidfilm ein zusätzliches Elektronenakzeptorniveau in die verbotenen Zone oberhalb des Valenzbandes eingeführt und dadurch die Ansammlung positiver Löcher im äußeren Filmbereich gefördert wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxidfilmes ist an den Stellen der Chloridadsorption bzw. des - einbaus lokal erhöht.

Das nach dem lokalen Oxidfilmdurchbruch einsetzende Lochwachstum wird im allgemeinen auf einen Korrosionsmechanismus in einer nahezu abgeschlossenen Zelle zurückgeführt /44/. Durch Hydrolyse der sich auf der Metalloberfläche bildenden Metall/ Chloro- Komplexe erfolgt eine lokale Ansäuerung:



Neben Wasserstoffionen werden auch die im Komplex gebundenen Chloridionen freigesetzt. Sie stehen erneut zur Reaktion mit dem Metall zur Verfügung und ermöglichen somit einen autokatalytischen Korrosionsprozeß /76/.

Die Prozesse des Lochwachstums wurden von Wünsche /77/ umfassend beschrieben und werkstoff- und medienseitige Einflußfaktoren auf den lokalen Korrosionsangriff diskutiert.

Das Anionen- Penetrations/ Migrations- Modell und das Adsorptions- Auflösungs- Modell werden am häufigsten zur Beschreibung des Schichtdurchbruchprozesses herangezogen. Denkbar ist, daß bei ausreichender Porosität des Oxidfilmes die Chloridionenpenetration bevorzugt abläuft, während kompakte Schichten eher durch Auflösung durchbrochen werden. Bogaerts und Bettendorf /44/ weisen darauf hin, daß auch eine Kombination beider Modelle zu berücksichtigen ist. Eine Chloridionenpenetration müßte durch Identifizierung dieses Anions in der Schicht nachweisbar sein. Dazu gibt es jedoch in der Literatur keine einheitliche Aussage /19/44/78/. Bogaerts et al. /79/ beobachteten eine mit der Temperaturerhöhung zunehmende Chloridionenkonzentration im Oxidfilm auf dem Stahl AISI 304.

Von den diskutierten Mechanismen leitet sich ab, daß neben der Porosität und Dicke der Oxidschichten auch ihre halbleitenden Eigenschaften von besonderer Bedeutung sind.

Szklarska- Smialowska et al. /24/, Manning et al. /80/ und Bianchi et al. /38/ untersuchten die elektronischen Eigenschaften des Stahls AISI 304 in chloridhaltigen Heißwasserelektrolyten bzw. in Luft/ Wasserstoff- Atmosphäre und stellten fest, daß die oxidische Deckschicht bis 150 °C eine p- Leitfähigkeit besitzt, oberhalb 150 °C jedoch ein Übergang zur n- Leitfähigkeit erfolgt, der mit einer Wandlung der Filmzusammensetzung im Einklang steht. Die Leitfähigkeit ändert sich mit der Verschiebung des stöchiometrischen Verhältnisses von Metall zu Sauerstoff im Oxid /4/. Die n- halbleitenden Eigenschaften sind auf eine erhöhte Anzahl von Sauerstoffdefekten im Oxidgitter zurückzuführen, die anodische Leitfähigkeitsbedingungen schaffen und dadurch den Transport der Chloridionen durch den Film verstärken.

Jurek und Szklarska- Smialowska /81/ postulieren jedoch, daß der Oxidschichtdurchbruch primär von der Struktur und Porosität des Filmes bestimmt wird und nicht von den halbleitenden Eigenschaften.

Der Oxidschichtdurchbruch ist an ein kritisches Potential im Passivbereich des Metalles gebunden /64/, welches durch Aufnahme potentiodynamischer Stromdichte- Potential- Kurven ermittelt werden kann /54/82/.

Der erfolgte Schichtdurchbruch ist durch einen steilen Stromanstieg gekennzeichnet, der auf die einsetzende verstärkte Metallauflösung zurückzuführen ist.

Die Bedeutung des kritischen Durchbruchspotentiales (oder Lochinitiierungspotentiales) wird von den Autoren unterschiedlich diskutiert.

Lorenz und Fischer /83/ sowie Kruger /84/ setzen das Potential mit dem Nullladungspotential gleich, bei dessen Überschreitung in positive Richtung eine verstärkte Chloridionenadsorption auf der Elektrodenoberfläche stattfindet.

Nagayama und Cohen /85/ geben an, daß oberhalb des Potentiales die Eisen(II)- ionen in der Lösung, die die Chloridionen komplex binden, instabil werden und somit alle Chloridionen am Schichtdurchbruch teilnehmen können.

Schmuki und Böhni /86/87/ berücksichtigen die Halbleitereigenschaften des Passivfilmes (n- Typ) und sagen aus, daß das kritische Potential dem Flachbandpotential entspricht (Vgl. mit Halbleiterbandmodell S. 19).

Unterhalb dieses Potentiales werden Leitungs- und Valenzband am äußeren Oxidschichtrand nach unten verbogen (durch besetzte Donorniveaus und Überschußladungsträger im Leitungsband), was eine Ansammlung negativer Raumladungen zur Folge hat. Diese wirken als abstoßende Barriere gegen die Chloridadsorption.

Oberhalb des Flachbandpotentiales werden die Bänder am äußeren Rand nach oben gebogen (durch unkompenzierte ionisierte Donoren). Die Anhäufung positiver Raumladungen erleichtert die Chloridadsorption.

Die Lage des Durchbruchspotentiales ist von den Faktoren, die die Natur und Stabilität der Oxidschicht beeinflussen, von der Chloridionenkonzentration und von der Anwesenheit korrosionsinhibierender Spezies abhängig.

Wang, Su und Szklarska- Smialowska /88/ wiesen durch Untersuchungen am Stahl AISI 304 im neutralen Heißwasserelektrolyten bis 200 °C einen logarithmischen Zusammenhang zwischen dem kritischen Lochinitiationpotential und der Chloridionenkonzentration nach:

$$U_{\text{Loch krit.}} = A * -B * \log c_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

Mit steigender Ionenkonzentration wird das kritische Potential negativer. Weiterhin wurde festgestellt, daß durch Temperaturerhöhung das kritische Lochinitiationpotential erniedrigt wird, wobei die Änderung ab 150 °C gering ist. Ein ähnliches temperaturabhängiges Potentialverhalten beobachtete Fujii /98/ für AISI 321 und AISI 316 in entlüfteter 0,1 M Natriumchloridlösung. Wünsche /77/ wies für INCOLOY 800 mod bei 250 °C neben einer Erniedrigung des Lochinitiationpotentials auch einen Abfall des Repassivierungspotentials mit zunehmender Chloridionenkonzentration nach.

Eine Möglichkeit, Aussagen zur Kinetik der Initialprozesse zu treffen, ist die zeitliche Verfolgung des Polarisationswiderstandes. Der erfolgte Schichtdurchbruch müßte sich in einer signifikanten Erniedrigung dieser Kenngröße bemerkbar machen, da die Schutzwirkung der Oxidschicht lokal aufgehoben wird /88/.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Aufnahme potentiostatischer Strom- Zeit-Verläufe /89/.

Nishimura et al. /90/ unterscheiden, ausgehend von den gemessenen zeitabhängigen Stromverläufen bei 25 °C an den Stählen AISI 304 und AISI 316, zwei Initialprozesse vor dem Lochwachstum. Die Lochinkubation kennzeichnet die Periode bis zur Schädigung der äußeren Filmbereiche durch Chloridangriff. Die Periode der Lochkeimbildung hält an, bis der Film vollständig perforiert ist (Auflösungsmechanismus).

Flis /71/ gibt eine Abhängigkeit der Initialzeit von der Chloridionenkonzentration und dem Potential an.

Untersuchungen zur Initialzeit des chloridinduzierten lokalen Korrosionsangriffes unter Heißwasserbedingungen stellen einen aktuellen Forschungsschwerpunkt dar.

2.2.1. Wirkung des Sulfates auf die chloridinduzierte Lochkorrosion

Die Untersuchungen einiger in der Literatur veröffentlichter Arbeiten ergaben, daß Sulfationen sowohl inhibierend als auch stimulierend auf den chloridinduzierten lokalen Korrosionsprozeß wirken können.

Die korrosionsfördernde Wirkung wird allgemein durch eine direkte Beschleunigung der Metallauf Lösungsreaktion, z. B. durch Sulfatreduktion /37/ erreicht.

Der Inhibitoreffekt geht vorrangig auf eine Hemmung der Initialprozesse des Angriffsmechanismus zurück, aber auch eine Beeinflussung des Lochwachstums wurde beobachtet.

Durch Aufnahme von Stromdichte- Potential- Kurven konnte auch unter Heißwasserbedingungen anhand der positiven Verschiebung des Durchbruchpotentials die inhibierende Sulfatwirkung nachgewiesen werden /77/91/. Über den ablaufenden Mechanismus gehen jedoch die Meinungen auseinander.

Palumbo et al. /89/ sehen die Konkurrenzadsorption von Sulfat- und Chloridionen an bevorzugten Oberflächenplätzen des Oxidfilmes als entscheidenden Prozeß an. Herbsleb und Engell /65/ beschreiben eine gleichmäßige Adsorption von Sulfat auf der Passivoxidschicht.

Sulfationen sind aufgrund ihrer Mesomeriestabilisierung nur wenig polarisierbar und können deshalb mit der Oxidoberfläche nur elektrostatisch und nicht kovalent wie die Chloridionen wechselwirken. Deshalb ist zu erwarten, daß ein Überschuß an Sulfationen zur Verdrängung der Chloridionen von den Adsorptionsplätzen nötig ist. Leckie und Uhlig /92/ geben einen doppelt logarithmischen Zusammenhang zwischen der kritischen Aktivität des Sulfates zur Unterdrückung des Lochfraßes und der Aktivität des Chlorides für Cr- Ni- (18/ 8) Stahl bei 25 °C an:

$$\log a_{\text{Cl}^-} = 0,85 \log (a_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{krit.}} - 0,05 \quad (3)$$

Die Linearität dieser Beziehung läßt sich auf Grundlage einer Konkurrenzadsorption unter Berücksichtigung der Freundlich- Adsorptionsisotherme, die die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht beschreibt, erklären /75/.

Die Übertragbarkeit der gegebenen mathematischen Abhängigkeit auf Heißwasserbedingungen ist noch nicht überprüft worden.

Uhlemann et al. /93/ stellten bei Untersuchungen am Stahl X6CrNiTi18 10 bis 250 °C fest, daß ab einem Sulfat/ Chlorid- Konzentrationsverhältnis von 10:1 eine sichere Lochfraßinhibierung erreicht wird.

Einige Autoren beschreiben eine Modifizierung der Deckschicht auf der Metalloberfläche unter der Einwirkung von Sulfationen, aus der eine Inhibierung des Oxidschichtdurchbruches resultieren kann.

Auf Grundlage des Bipolarmodelles erklären Brooks et al. /94/ den Einbau von Sulfat in die äußere eisenreiche Oxidschicht auf hochlegiertem Stahl, der diesen Bereich kationenselektiv und damit für Chloridionen unzugänglich macht.

Bosholm und Ender /14/ weisen auf die Möglichkeit der temporären Bildung von Metallsalzen (Sulfaten) in Konkurrenz zur Oxidschichtbildungsreaktion hin. Die gut löslichen Metallsalze werden in die wäßrige Phase transportiert und thermolytisch als Metallhydroxide/ -oxide wieder abgeschieden.

Jing Gui und Devine /95/ erbrachten den Nachweis für Eisen bei 25 °C, daß Sulfat nicht nur auf dem Oberflächenfilm adsorbiert vorliegt, sondern auch kovalent gebunden in das Oxid eingebaut wird.

Auch Moshtev /55/ erklärt die erhöhte Passivstromdichte des Eisens im sulfathaltigen Elektrolyten mit dem Einbau von Sulfat in die Passivschicht.

Wünsche /77/ begründete ihre Untersuchungsergebnisse im Heißwasser mit der Bildung diffusionshemmender Schichten (Adsorptionsschichten, Korrosionsproduktschichten) bei Sulfatanwesenheit, die zusätzlich als ohmscher Widerstand wirken.

Neben der Verringerung der Lochkeimzahl auf der Metalloberfläche /65/89/96/ wurde auch ein Sulfateinfluß auf die Lochwachstumsprozesse gefunden.

Wünsche /77/ wies die Abnahme des Tiefen/ Breiten- Verhältnisses der lokalen Schädigungen auf INCOLOY 800 mod und INCONEL 690 TT bei 250 °C mit steigendem Sulfat/ Chlorid- Konzentrationsverhältnis nach.

Eine Verringerung der Lochwachstumsgeschwindigkeit auf dem Stahl AISI 304 bei Raumtemperatur im chloridhaltigen Elektrolyten mit Sulfatzusatz stellten Pistorius und Burstein /96/ durch Verfolgung von Strom- Zeit- Verläufen fest.

Sie geben das Lochwachstum als diffusionsbestimmten Prozeß an, der durch die Ausbildung eines Metallsalzfilmes auf der Lochoberfläche zusätzlich gehemmt wird. Mit steigendem Sulfat/ Chlorid- Konzentrationsverhältnis sinkt die Löslichkeit dieses Salzfilmes (Extrapolation: relative Löslichkeit des reinen Sulfatfilmes geht gegen Null).

Herbsleb und Engell /65/ identifizierten die in den Löchern existente Salz-deckschicht auf Weicheisen bei Raumtemperatur als $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Die Eisensulfatschicht bildet sich durch Umwandlung eines primären metastabilen Polierfilmes in den Lochfraßstellen. Ihre Kristallinität ist von der Chloridionenkonzentration abhängig.

3. Lösungsweg

Zur umfassenden Charakterisierung von Oxidschichten auf Metalloberflächen ist es notwendig, sowohl elektrochemische Kennwerte des Elektrodensystems zu ermitteln als auch Aussagen zur Oberflächenanalytik zu treffen.

Morphologie und Zusammensetzung der Schicht bestimmen das elektrochemische Verhalten, d.h., Veränderungen der Deckschichtnatur spiegeln sich in den elektrochemischen Größen wider.

3.1. Elektrochemische Untersuchungen

Zur Erzeugung hydrothormaler Arbeitsbedingungen für die Auslagerung und die in- situ- elektrochemischen Untersuchungen des Probenmaterials kam ein 300 ml- Autoklav zum Einsatz.

Es wurden die äußeren Mantelflächen von Rohrstücken des Ti- stabilisierten austenitischen Stahls X6CrNiTi18 10 ($d_a = 16 \text{ mm}$; $A_M = 5 \text{ cm}^2$), durch Elektropolieren (8A/ 20min), Schleifen (320/ 600) und Entfetten (Ethanol) vorbehandelt, untersucht.

Die Zusammensetzung des Stahls ist in **Tab.1** angegeben.

Tab. 1 Zusammensetzung des Stahls X6CrNiTi18 10 (AISI 321; 1.4541) in Masse- % /1/

C	Si	Cr	Ni	Mn	P	S	Ti
<0,08	<1	17-19	9-12	<1	0,04	<0,03	5xC

In einer Dreielektrodenanordnung diente als Gegenelektrode eine zylindrische Platinnetzelektrode, die vor jeder Messung in halbkonzentrierter Schwefelsäure gereinigt wurde. Aufgrund ihrer sehr guten zeitlichen Potentialstabilität wurde eine externe Ag/ AgCl/ 0,01 M Cl⁻- Bezugselektrode eingesetzt /44/97/98/.

Scott und Bamfort /99/ geben das Potential dieser Elektrode in Abhängigkeit von der Temperatur wie folgt an:

T (°C)	U(Ag/ AgCl/ 0,01 M Cl ⁻ ext. vs SHE) (V)
25	0,340
150	0,220
200	0,150
250	0,080

Alle nachfolgenden Potentialangaben beziehen sich auf den Wert dieser Bezugselektrode.

Bei der Zellanordnung wurden, soweit es im beschränkten Autoklavraum möglich war, die in der Literatur /56/100/101/ gegebenen Empfehlungen zur Zellgeometrie für die Aufnahme von Impedanzspektren berücksichtigt.

Als Grundelektrolyt wurde ein Borsäure/ Borat- Puffer (B/B) (0,3 M bzw. 0,03 M H₃BO₃/ Na₂B₄O₇ · 10 H₂O) mit pH^{25°C}= 8,4 eingesetzt. Dadurch konnte neben einer Leitfähigkeitserhöhung zur Verminderung von Migrationseffekten in der Elektrolytlösung auch eine pH- Wert- Stabilisierung im schwach alkalischen Bereich realisiert werden, die ein stabiles Schichtwachstum fördert /12/31/102/. Unter Heißwasserbedingungen verschiebt sich der Wert zu pH^{100-350 °C}= 7,9- 8,1 /24/103/.

Zur Untersuchung des Sulfat- und Chlorideinflusses wurden die entsprechenden Natriumsalzmengen zur Herstellung von 0,01 M Chlorid- bzw. 0,001/ 0,01/ 0,1 M Sulfatlösung³ hinzugegeben.

Nach einstündiger Stickstoffspülung stellte sich bei Raumtemperatur ein Restsauerstoffgehalt des Elektrolyten im Autoklaven (200 ml) von c_{O₂}^{25°C}= 1,8 ppm ein. Bei Temperaturerhöhung reicherte sich der Sauerstoff bis c_{O₂}^{250°C}= 3- 5 ppb ab /104/.

Die Probenstücken wurden nach einer Aufheizphase mit einer Geschwindigkeit von ΔT/Δt= 2,5 K/ min vorrangig bei 150 °C und 250 °C bis zu 60 h am Korrosionspotential bzw. unter anodischen Polarisationsbedingungen ausgelagert.

³ im folgenden auch kurz 0,01 M Chlorid- bzw. 0,001/ 0,01/ 0,1M Sulfatzusatz genannt

3.1.1. Stromdichte- Potential- Kurven

Die Aufnahme potentiodynamischer Stromdichte- Potential- Verläufe ermöglicht die experimentelle Verfolgung des charakteristischen Verhaltens einer Elektrode. Der Kurvenverlauf ist stark von der Potentialvorschubgeschwindigkeit abhängig /54/.

Bei langsamen Potentialvorschüben mißt man nahezu stationäre Stromdichte- Potential- Abhängigkeiten, so daß auch stark gehemmte Elektrodenreaktionen wie chloridinduzierte lokale Korrosionsangriffe sichtbar gemacht werden können /82/.

Hohe Vorschubgeschwindigkeiten verhindern eine annähernde Gleichgewichtseinstellung, womit einerseits charakteristische Potentiale wie Oxidschichtdurchbruchspotentiale überfahren werden, andererseits jedoch vorübergehend ablaufende Elektrodenreaktionen wie Oxidschichtbildungsreaktionen erfaßbar sind.

Zur Untersuchung der Heißwasseroxidschichten war es notwendig, die Stahlproben zunächst zur Einstellung stabiler Korrosionspotentiale 20 h bei konstanter Temperatur zu exponieren. Zur Messung wurde der Potentiostat/ Galvanostat 273A mit Computereinheit der Fa. EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH genutzt.

In begrenztem Maße sind einzyklische Stromdichte- Potential- Kurven im Grundelektrolyten mit einer schnellen Potentialvorschubgeschwindigkeit von $\Delta U / \Delta t = 10 \text{ mV/s}$ aufgenommen worden, um alle an der Stahloberfläche ablaufenden Schichtbildungsreaktionen zu erfassen.

Zur Einschätzung von Temperatur- und Anioneneinflüssen und zur Ermittlung von Schichtbildungs- und Durchbruchpotentialen wurden jedoch hauptsächlich quasi- potentiostatische Kurvenverläufe ($\Delta U / \Delta t = 0,2 \text{ mV/s}$) im anodischen Potentialbereich ($U_{\text{Korr}} - 50 \text{ mV}$) bis ($U_i = 2 \text{ mA/cm}^2$) ausgewertet.

3.1.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

3.1.2.1. Grundlagen und Meßprinzip

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine quasi- stationäre in- situ- Meßmethode zur Untersuchung komplexer elektrochemischer Systeme /56/.

Die Frequenzganganalyse der Elektrodenimpedanz kann wichtige Informationen über Mechanismus und Kinetik der an einer Elektrode ablaufenden Prozesse liefern.

Die grundlegenden Zusammenhänge dieser Meßmethode sind vielfach in der Literatur abgeleitet worden /105/106/107/108/.

Durch Überlagerung einer sinusförmigen Wechselspannung

$$u = U_m \sin(\omega t + \varphi_u) \quad (4)$$

mit kleiner Spannungsamplitude U_m und einer Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ wird das elektrochemische System angeregt und von einem quasi- stationären Zustand in einen neuen gebracht. Die Stromantwort auf diese Störung

$$i = I_m \sin(\omega t + \varphi_i) \quad (5)$$

unterscheidet sich, beeinflusst durch die ablaufenden Elektrodenprozesse bei gegebener Frequenz, in Phasenlage φ_i und Amplitude I_m von der Erregerspannung.

Der Quotient aus komplexem Erreger- und Antwortsignal ergibt die Impedanz (Wechselstromwiderstand):

$$Z(j\omega) = \frac{U_m}{I_m} e^{j(\varphi_u - \varphi_i)} = |Z| e^{j\varphi} \quad (6)$$

Bestimmt man punktweise den Wechselstromwiderstand in einem vorgegebenen Frequenzbereich erhält man ein Impedanzspektrum. Um Einschwingvorgänge zu vermeiden, erfolgt ein langsamer Übergang zur nächsten Frequenz /109/.

Zur Untersuchung schichtbedeckter Elektrodensysteme ist es notwendig, einen sehr weiten Frequenzbereich bis in den mHz- Bereich zu durchfahren, um vollständige Informationen über die ablaufenden Oberflächenreaktionen zu erhalten /110/.

Die komplexe Impedanz ist ausgehend von ihrer kartesischen und ihrer trigonometrischen Form

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' = |Z|\cos\varphi + j|Z|\sin\varphi = |Z|e^{j\varphi} \quad (7)$$

durch die Wertepaare

$$(Z'; Z'') \text{ und } (|Z|; \varphi) \quad (8)$$

eindeutig beschrieben.

Zur Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens des zu untersuchenden Elektrodensystems werden die ermittelten Impedanzfunktionen gewöhnlich im Nyquist- Plot (Ortskurve, Real- und Imaginärteil der Impedanz) bzw. im Admittanz- Plot (Real- und Imaginärteil des Reziprokes der Impedanz) und im Bode- Plot (Frequenzabhängigkeit des Betrages der Impedanz und des Phasenwinkels) dargestellt.

Nyquist- und Admittanz- Plot heben besonders Widerstandsanteile hervor; es erfolgt jedoch keine explizite Frequenzwiedergabe.

Im Bode- Plot ist die Frequenzabhängigkeit verdeutlicht, es werden vor allem kapazitive Anteile sichtbar /101/111/.

Liefert ein elektrochemischer Vorgang einen Beitrag zur Elektrodenimpedanz, kann man ihn durch Impedanzelemente darstellen /107/109/.

Unmittelbar zugeordnete Impedanzelemente sind:

$$\text{- differentielle Resistenz} \quad Z_R = R(U) \quad (9)$$

$$\text{- differentielle Kapazität} \quad Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (10)$$

$$\text{- differentielle Induktanz} \quad Z_L = j\omega L \quad (11)$$

Durch Verknüpfung von Impedanzelementen wird der Mechanismus komplexer Elektrodenvorgänge beschrieben.

Eine geeignete Kombination elektrischer Bauelemente in einem Ersatzschaltbild kann deshalb den Frequenzgang der Impedanz eines Elektroden-systems simulieren.

Der Vergleich der theoretischen Funktion mit der experimentell ermittelten liefert bei geeigneter Parameteranpassung zuverlässige Werte für Widerstände, Kapazitäten u.a. /56/

3.1.2.2. Ersatzschaltbild

Zur Beschreibung der Elektrodenvorgänge an einer mit einer porösen Schicht bedeckten Metalloberfläche müssen sowohl die Eigenschaften der 3-D-Oberflächenschicht als auch der am Porengrund ablaufende Korrosionsprozeß berücksichtigt werden /112/113/114/.

Ein vereinfachtes Ersatzschaltbild für das System ist in **Bild 3** dargestellt /56/ /105/111/115/ /116/117/118/119/120/.

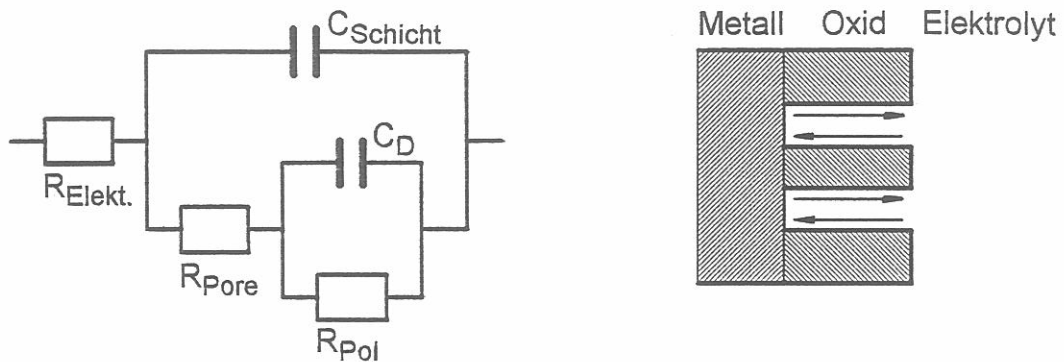


Bild 3 Ersatzschaltbild und schematische Darstellung einer mit einer porösen Schicht bedeckten Metallelektrode in wässrigen Elektrolyten

Die Schicht ist durch den Porenwiderstand und die Schichtkapazität charakterisiert. Der Korrosionsvorgang wird mit einem RC- Glied, bestehend aus Doppelschichtkapazität und Polarisationswiderstand, simuliert. Der Polarisationswiderstand faßt parallel ablaufende anodische und katodische Teilreaktionen mit ihren Durchtritts- und Transportprozessen zusammen /121/122/.

Ein derartiges Ersatzschaltbild kann die an einer oxidschichtbedeckten Metalloberfläche ablaufenden Prozesse nicht umfassend beschreiben, da vor allem ein Ladungsträgertransport durch eine leitende feste Oxidphase nicht berücksichtigt wird, sondern lediglich ein Stofftransport durch das Porensystem der Schicht. Eine Durchgängigkeit sämtlicher Poren der Deckschicht zur Metall/ Oxid- Phasengrenze ist nicht wahrscheinlich. Weiterhin ist eine Verlagerung einer Teilreaktion (z.B. Sauerstoffreduktion) bei guter Elektronenleitfähigkeit der Oxidphase zur Oxid/ Elektrolyt- Phasengrenze möglich. Dennoch wird dieses einfache Ersatzschaltbild vielfach in der Literatur auch für oxidbedeckte Metalloberflächen in wässrigen Elektrolyten angegeben, da es das grundsätzliche Elektrodenverhalten wiedergibt (vgl. Literaturstellen S.31). Im Nyquist- Plot ergibt das diskutierte Ersatzschaltbild zwei aufeinanderfolgende Halbkreise, aus deren Schnittpunkten mit der realen Achse Elektrolyt-, Poren- und Polarisationswiderstände ermittelt werden können.

Aufgrund der anzunehmenden Rauigkeit und Inhomogenität der Elektrodenoberfläche ist eine Depression des Impedanzspektrums um einen Winkel Φ durch Verschiebung der Halbkreismitelpunkte in den induktiven Bereich unterhalb der realen Achse zu erwarten /56/123/. Deshalb müssen Elemente im Ersatzschaltbild durch ein "constant phase element" (CPE, Element mit konstanter Phase), welches die fraktale Geometrie der Oberfläche beschreibt, ersetzt werden /56/115/124/:

$$Z(j\omega) = K(j\omega)^{-\alpha} \quad (12)$$

$$\frac{1}{Z(j\omega)} = \frac{1}{K}(j\omega)^\alpha \quad (12a)$$

$$\Phi = (1-\alpha)\frac{\pi}{2} \quad (13)$$

Der Exponent α ist ein Anpassungsparameter, der in Beziehung zur fraktalen Dimension steht, wobei für $\alpha = 1$ das ideale Verhalten einer glatten, planaren Elektrode gilt, während $\alpha = 0,5$ das Verhalten einer Elektrode mit sehr dicker, poröser Oberfläche beschreibt /115/125/126/. K ist eine frequenzunabhängige Konstante.

Eine detailliertere physikalische Deutung des CPE- Elementes ist bisher nicht gegeben. Es wurde allgemein zur genaueren Kurvensimulation eingeführt.

3.1.2.3. Impedanzspektroskopie unter Heißwasserbedingungen

Der Einsatz der Impedanzspektroskopie zur Heißwasseroxidschichtcharakterisierung ist bisher nur wenig verbreitet und dokumentiert /6/24/76/88/133/.

Dies liegt vermutlich an der Komplexität der ablaufenden Prozesse, deren Berücksichtigung die Interpretation der gemessenen Spektren erschwert, und an der vergleichsweise komplizierten Realisierung der zur Aufnahme von Impedanzspektren nötigen grundsätzlichen Voraussetzungen.

In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, daß bei Auswahl geeigneter Parameter auch im höheren Temperaturbereich Messungen möglich und auswertbar sind.

Unter Anwendung eines vereinfachten Ersatzschaltbildes zur Simulation der experimentell erhaltenen Impedanzspektren können elektrochemische Kennwerte ermittelt werden, deren Vergleich die Ableitung von Aussagen zu Temperatur-, Potential- und Anioneneinflüssen auf Oxidschichtbildungs- und Oxidschichtdurchbruchprozesse zuläßt.

Es wurde das Impedanzmeßsystem M388 der Fa. EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, bestehend aus dem Potentiostat/ Galvanostat 273A, dem Lock- In- Verstärker 5210 und einer Computereinheit, verwendet.

Die Schichtbildung auf den Stahlproben erfolgte bei konstanter Temperatur am Korrosionspotential bzw. bei einem anodischen Potential (150°C: $U_{\text{anod}} = 0,2 \text{ V}$; 200/ 250°C: $U_{\text{anod}} = 0,05 \text{ V vs Ag/ AgCl/ Cl}^-$; siehe 4.1.2. S. 39).

Nach Expositionszeiten von $t = 1/ (3)/ (5)/ 20/ \approx 40/ \approx 60 \text{ h}$ wurden Impedanzspektren unter der Annahme aufgenommen, daß während der Messung der Elektrodenzustand stationär blieb.

Da zum Erhalt eines vollständigen Spektrums einer schichtbedeckten Elektrode ein weiter Frequenzbereich durchfahren werden muß, dies jedoch mit langen Meßzeiten verbunden ist, in denen eine Gewährleistung der Systemstabilität nicht erwartet werden kann, wurde ein maximaler Bereich von 100 kHz bis 0,5 mHz gewählt.

Eine Erregerspannungsamplitude von $\Delta U = 10 \text{ mV}$ war notwendig, um die Wirkung von Potentialfluktuationen des Elektrodenystems zu minimieren und gleichzeitig die Linearitätsbedingung zwischen Strom und Spannung zu wahren /82/.

Die Modellierung der Spektren erfolgte mit dem Programm "Equivalent Circuit" von B. A. Boukamp /124/127/. Es wurde versucht, einen maximalen Anpassungsfehler von 5 % für die einzelnen zu ermittelnden Größen nicht zu überschreiten.

Das im Kap. 3.1.2.2. S. 32 diskutierte Ersatzschaltbild kam zur Anwendung, wobei die dort angegebenen theoretischen Kapazitäten durch CPE- Elemente ersetzt wurden. Die CPE- Elemente (hier Symbol " Q ") sind durch die Anpassungsparameter " Y_0 " und " n " (abgeleitet aus der Admittanzdarstellung des CPE-Elementes $Y_0(j\omega)^n$, vgl. Gl. 12a) beschrieben /124/.

Im Ergebnis der Modellierung werden die CPE- Elemente in der Form (Q;n) angegeben. Für $n = 1$ läßt sich ein rein kapazitives Impedanzelement schlußfolgern.

3.1.3. Potentiostatische Stromdichte- Zeit- Messungen

In Ergänzung zu ausgewählten in chlorid- bzw. chlorid- und sulfathaltigen Elektrolyten aufgenommenen Impedanzspektren wurden Stromdichte- Zeit- Verläufe bei Potentialsprüngen in den kritischen Lochfraßbereich aufgezeichnet, um zusätzliche Informationen zur Initialzeit und zum Lochwachstum zu gewinnen.

3.2. Oberflächenanalytische Methoden

Zur Interpretation der Ergebnisse elektrochemischer Untersuchungen wurden ausgewählte Stahlproben nach der Heißwasserexposition auch oberflächenanalytisch und metallographisch untersucht, um Aussagen über Morphologie und Zusammensetzung der Oxidschichten sowie über Schadensmode bei Chlorideinwirkung zu erhalten.

Die Grundlagen der angewandten Analysetechniken werden in dieser Arbeit nicht beschrieben /128/129/130/.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Gerät JSM 6400 SCANNING MICROSCOPE) lieferten Informationen zur Schichtmorphologie durch Charakterisierung der Kristallinität und Porosität der Schichtlagen.

Mit AES- Tiefenprofilanalysen (Gerät PERKIN ELMER PHI- 660) konnten Elementverteilungen innerhalb der Oxidschichten ermittelt und mit einer durch Voruntersuchungen annähernd erhaltenen Sputterrate von $sr = 23 \text{ nm/min}$ die Schichtdicken aus der Halbwertszeit der Sauerstoffkonzentrationskurve abgeschätzt werden /131/.

XPS- Untersuchungen (Gerät PERKIN ELMER PHI- 5600 /132/) wurden zur Identifizierung des Sulfates in der Oxidschicht ausgeführt. Aus der Bindungsenergie des S 2p_{3/2}- Elektrons ließen sich Rückschlüsse über den Bindungszustand des Schwefels ziehen.

Zur Charakterisierung der lokalen Korrosionsschäden sind die Mantelflächen der Probenringe zunächst lichtmikroskopisch betrachtet worden, um das Verhältnis von geschädigter zu ungeschädigter Oberfläche abzuschätzen.

REM- Aufnahmen und AES- Tiefenprofile wurden zur Beschreibung sich ausbildender Korrosionsproduktschichten auf der Schädigungsstelle herangezogen.

Weitere Aussagen zur Schadensmode konnten aus Querschnittsschliffbildern der eingebetteten Proben erhalten werden.

4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1. Heißwasseroxidschichtcharakteristik

4.1.1. Temperaturabhängigkeit des Korrosionspotentials

Die typische Änderung des Korrosionspotentials des Stahls X6CrNiTi18 10 im schwach alkalischen Grundelektrolyten während des Aufheizprozesses bis zur entsprechenden Expositionstemperatur ist in **Bild 4** dargestellt.

Die mit der Temperaturerhöhung einhergehende Potentialnegativierung weist auf den sich ändernden Oberflächenzustand hin. Das sich einstellende Mischpotential wird von der Wechselwirkung anodischer und katodischer Teilreaktionen bestimmt.

Ein anfänglich hohes Korrosionspotential deutet an, daß die Metallauflösung wahrscheinlich durch Ausbildung einer passivierend wirkenden Deckschicht stark gehemmt ist und die katodische Reaktion potentialbestimmend ist, wobei aufgrund der hohen Überspannung bei der Sauerstoffreduktion am passivierenden Oxid das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffelektrode nicht erreicht wird [28].

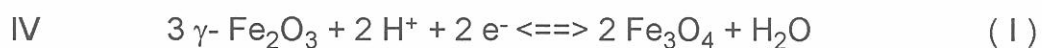
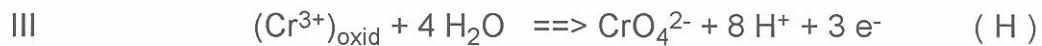
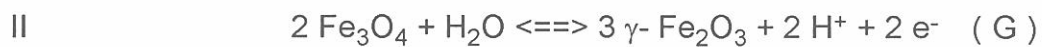
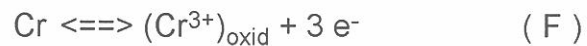
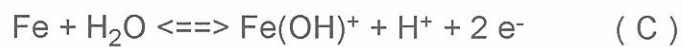
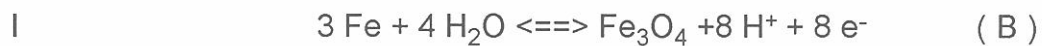
Bis 150 °C findet eine leichte, ab 150 °C bis 200 °C eine starke Potentialabsenkung statt. Dies weist darauf hin, daß bis 150 °C die Passivität in gewissem Maße aufrechterhalten werden kann, oberhalb 150 °C jedoch die passivierend wirkenden Oxidschichten nicht mehr stabil sind und eine wenig gehemmte anodische Metallauflösung einsetzen kann, die dominierend die Mischpotentialbildung beeinflusst.

Zusätzlich wirkt die mit der Temperaturerhöhung einhergehende Sauerstoffanreicherung im Autoklavelektrolyten korrosionspotentialnegativierend (siehe Kap. 2.1. Abschnitt Sauerstoffgehalt S. 14).

Im Verlaufe weiterer Untersuchungen zeigte sich, daß die Anionenzusätze das temperaturabhängige Korrosionspotentialverhalten nicht signifikant beeinflussen.

4.1.2. Stromdichte- Potential- Kurven

Zur Charakterisierung der unter neutralen Heißwasserbedingungen am Stahl X6CrNiTi18 10 ablaufenden Oberflächenreaktionen wurden Stromdichte- Potential- Verläufe mit hoher Potentialvorschubgeschwindigkeit aufgenommen. In **Bild 5** ist der Kurvenverlauf für 250 °C aufgezeichnet. Ausgehend von den Potentiallagen der Stromdichtepeaks können folgende Elektrodenreaktionen zugeordnet werden [35/41/133]:



Das Korrosionspotential ($U_{\text{Korr}} = -0,88 \text{ V}$) liegt im Potentialbereich der Bildung des Magnetits (Fe_3O_4) und des Chrom(III)- oxides ($(\text{Cr}^{3+})_{\text{oxid}}$).

In **Bild 6** sind die mit langsamer Potentialvorschubgeschwindigkeit gemessenen Stromdichte- Potential- Verläufe bei 150 °C, 200 °C und 250 °C vergleichend dargestellt. Auch hier spiegelt sich die Temperaturabhängigkeit des Korrosionspotentials wider (vgl. Kap. 4.1.1. S. 37). Bei 150 °C stellt sich ein freies Potential ($U_{\text{Korr}} = -0,490 \text{ V}$) im Bereich des Magnetit/ Maghemit-Überganges ($\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ein, während das bei 200 °C gemessene ($U_{\text{Korr}} = -0,80 \text{ V}$) nur wenig positiver als das bei 250 °C ermittelte ist.

Weiterhin deutet sich an, daß mit steigender Expositionstemperatur die thermodynamischen Stabilitätsbereiche der durch anodische Elektrodenreaktionen entstehenden Spezies zu negativeren Potentialwerten verschoben werden (vgl. auch **Bild 7**) bzw. die Kinetik anodischer Prozesse weniger gehemmt ist. Dies ist gut erkennbar an der Verlagerung des Chrom(III)-oxid/ Chromat- Stromdichtepeaks ($(\text{Cr}^{3+})_{\text{oxid}}/\text{CrO}_4^{2-}$) zu niedrigeren Potentialen bei gleichzeitiger Zunahme der Peakhöhe und an der Negativierung des Sauerstoffentwicklungspotentials.

Insbesondere bei 250 °C zeigt sich, daß unterhalb des Potentialbereiches der Chromatbildung die gemessenen Stromdichten nur gering sind, was mit einer Barrierewirkung der sich bei niedrigen anodischen Potentialen ausbildenden chromhaltigen Oxidschichten ("passivähnlicher Zustand") erklärbar ist. Eine Chromverarmung der Schichten bei hohen Potentialen (Sekundärpassivbereich) hat eine Erhöhung der Stromdichte zur Folge.

Ausgehend von diesen unter quasi- stationären Bedingungen aufgenommenen Kurvenverläufen wurden interessante Potentiale im Bereich des Chrom(III)-oxid/ Chromat- Überganges ($(\text{Cr}^{3+})_{\text{oxid}}/\text{CrO}_4^{2-}$; Transpassivbereich und Beginn der Sekundärpassivität) für weitere Untersuchungen zur Oxidschichtbildung unter anodischer Polarisation ausgewählt:

150 °C	0,200 V
200 °C	0,050 V
250 °C	0,050 V

Die hohen Potentiale lassen ein Wachstum von Oxidschichten mit völlig anderer Charakteristik als die am Korrosionspotential gebildeten erwarten.

Ergänzend kann unter Zuhilfenahme von POURBAIX- Diagrammen für eine gegebene Temperatur und eingestelltem pH- Wert die Stabilität der Metallspezies bei den entsprechenden Potentialwerten überprüft werden.

In **Bild 7** sind die Potential- pH- Wert- Abhängigkeiten im Heißwasser bei 100 °C und 250 °C für die Hauptlegierungsbestandteile Eisen und Chrom nach Chen, Aral und Theus /62/ zusammengefaßt.

Bei 100 °C (150 °C) läßt sich am Korrosionspotential bei $\text{pH} \approx 8$ die Existenz von Maghemit und Chrom(III)-oxid (Cr_2O_3) ableiten, während bei 250 °C Magnetit und Chrom(III)-oxid stabil sind. Robertson /31/ und andere Autoren weisen jedoch auf eine bevorzugte Neigung zur Bildung von Fe-Cr-Ni-Spinellen oberhalb 200 °C hin, die in diesem Temperaturbereich in wäßrigen Elektrolyten eine höhere Wachstumsrate besitzen als Chrom(III)-oxid.

Bei den angegebenen anodischen Bildungspotentialen werden bei beiden Temperaturen die Stabilitätsbereiche von Maghemit und Chromat erreicht.

Insgesamt zeichnet sich eine gute Korrelation zwischen den einzelnen Strompeaks zugeordneten Elektrodenreaktionen und den möglichen Existenzbereichen der Spezies in den POURBAIX-Diagrammen ab.

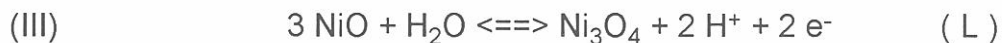
Nickel ist mit ca. 10 Masse-% an der Legierungszusammensetzung beteiligt. Sein Beitrag zur Schichtbildung muß deshalb ebenfalls berücksichtigt werden. Aus den POURBAIX-Diagrammen /62/ ist bei $\text{pH} \approx 8$ im zu untersuchenden Temperaturbereich die Beständigkeit von Nickel(II)-oxid (NiO) am Korrosionspotential und von Nickel(II)/(III)-oxid (Ni_3O_4) unter den o.g. anodischen Bildungspotentialen ableitbar.

Der Übergang Ni/ NiO



liegt (formal zurückgerechnet aus dem POURBAIX-Diagramm und verglichen mit langsamen Stromdichte-Potential-Kurven) annähernd im Bereich des Peaks I ($U_{\text{Ni/NiO}} \approx -0,83 \text{ V}$ vs Ag/ AgCl/ Cl^- ext.) bei 250 °C.

Die Umwandlung NiO/ Ni_3O_4



kann in den Potentialbereich des Peaks III eingeordnet werden ($U_{\text{NiO/ Ni}_3\text{O}_4} \approx -0,020 \text{ V}$ bei 150 °C; $U_{\text{NiO/ Ni}_3\text{O}_4} \approx -0,08 \text{ V}$ bei 250 °C).

Unter Betrachtung der bisher in der Literatur angegebenen Erkenntnisse zur Oxidschichtzusammensetzung ist jedoch davon auszugehen, daß Nickel vornehmlich oberhalb 200 °C in Spinellen gebunden ist (Kap. 2.1. S. 7).

4.1.3. Impedanzspektroskopische Untersuchungen

4.1.3.1. Kurvendiskussionen

Zur Ermittlung der elektrochemischen Kennwerte des Elektrodensystems Legierung/ Oxid/ Elektrolyt, die zur Oxidschichtcharakteristik beitragen sollen, wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen ausgeführt.

In **Bild 8** bis **Bild 10** sind die typischen Kurvenverläufe für den Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer am Korrosionspotential nach 20 h Expositionszeit bei 150 °C, 200 °C und 250 °C dargestellt.

Oberhalb 1 kHz streuten die Meßpunkte stark, verursacht durch Systemeinflüsse im vorgegebenen hohen Temperaturbereich.

Es zeigte sich, daß das gewählte Ersatzschaltbild (Kap. 3.1.2.2. S. 31) unter Berücksichtigung einer signifikanten Depression der Spektren gut zur Simulation geeignet ist.

Am Beispiel der 250 °C- Messung wird zunächst der grundsätzliche Kurvenverlauf diskutiert.

Im niederfrequenten Teil des Nyquist- Plots ist eindeutig ein Halbkreissegment erkennbar. In der Admittanz- Darstellung können ein hoch- und ein niederfrequenter Halbkreisansatz, die etwas überlappen, unterschieden werden. Diesen beiden angedeuteten Halbkreisen lassen sich zwei unterschiedliche Zeitkonstanten zuordnen.

Auch im Bode- Plot deuten sich diese Zeitkonstanten an, gut ablesbar an den zwei Maxima der Frequenzabhängigkeit des Phasenwinkels, einem schwach ausgeprägten im hochfrequenten und einem hohen im niederfrequenten Abschnitt. Während der hochfrequente Bereich den Anteil der 3- D-Oberflächenschicht charakterisiert, beschreibt der niederfrequente den eigentlich ablaufenden Korrosionsprozeß.

Aufgrund der zu langen Meßzeiten war es nicht möglich, ein vollständiges Frequenzspektrum zu durchfahren. Die Lage des Halbkreissegmentes im sehr niederfrequenten Bereich läßt jedoch schlußfolgern, daß ein diffusionsbestimmter Prozeß vorliegt.

Es wird davon ausgegangen, daß bei genügend tiefen Frequenzen die Diffusion durch die finite Länge der Diffusionsschicht (innerhalb der Oxidschicht) begrenzt wird, so daß ein Schnittpunkt der Kurve mit der realen Achse, der den Polarisationswiderstand reflektiert, erreicht wird /134/.

Der Transport der Reaktionsteilnehmer durch die bereits bestehende Oxidschicht ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Korrosionsreaktion. Deshalb wird der Transportwiderstand den größten Anteil am Gesamtpolarisationswiderstand haben.

Scharnweber et al. /133/ erhielten ebenfalls am Stahl X6CrNiTi18 10 im neutralen bis schwach alkalischen Elektrolyten ($\text{pH} = 7$ und $\text{pH} = 8,1$) bei $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ derartige Spektren mit hoch- und niederfrequentem Halbkreisabschnitt.

Betrachtet man die sich im Ergebnis der impedanzspektroskopischen Untersuchungen bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergebenden Nyquist-, Admittanz- und Bode- Plots, kann man eine Vergleichbarkeit mit den bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermittelten Kurvenformen feststellen. Im Nyquist- Plot deutet sich eine Erhöhung der Diffusionshemmung durch Vergrößerung des niederfrequenten Halbkreisansatzes an.

Bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ leitet sich aus dem immensen Halbkreissegment im Nyquist- Plot eine sehr starke Transporthemmung ab. Im Admittanz- Plot können diese zwei Abschnitte nicht unterschieden werden Dies läßt vermuten, daß hoch- und niederfrequenter Bereich sehr stark überlappen. Der im Bode- Plot zu beobachtende langgezogene Frequenzbereich, in dem sich der Phasenwinkel nur wenig ändert, weist ebenfalls auf einen hohen Grad der Überlappung zweier Zeitkonstanten hin.

4.1.3.2. Ergebnisse der Kurvensimulationen

Unter Anwendung des in Kap. 3.1.2.2. S. 31 diskutierten Ersatzschaltbildes wurden die gemessenen Kurvenverläufe simuliert und Werte für Poren- und Polarisationswiderstände sowie für die CPE- Elemente ermittelt.

In **Tab. 2** sind die Porenwiderstände bei gegebener Temperatur am Korrosionspotential und unter anodischer Polarisation zusammengefaßt. Aufgrund der teilweise sehr starken Überlappung der beiden Zeitkonstanten im Spektrum war in einigen Fällen nur eine recht fehlerhafte Bestimmung des Widerstandes möglich (bis zu 15 % Fehler). Trotzdem ist eine eindeutige Temperatur- und Potentialabhängigkeit erkennbar.

Tab. 2 Porenwiderstände in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtbildungspotential bei Auslagerung von X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Boratpuffer (pH \approx 8)

R _{Pore} (k Ω cm ²)	150 °C	200 °C	250 °C
U _{Korr} 1h		0,095	0,005
U _{Korr} 20h	40,50	0,070	0,015
U _{Korr} \approx 40h	37,80	0,080	0,015
U _{Korr} \approx 65h	35,30		0,017
U _{anod} 1h	0,03	0,025	0,010
U _{anod} 20h	0,27	0,095	0,085
U _{anod} \approx 40h	0,37	0,260	0,070

Am Korrosionspotential verringert sich mit steigender Temperatur der Porenwiderstand, wobei die Änderung von 150 °C zu 200 °C Größenordnungen beträgt und von 200 °C zu 250 °C nur gering ist.

Der Elektrolytwiderstand des Grundelektrolyten (0,3M Boratpuffer) ist im untersuchten Temperaturbereich nahezu konstant (R_{Elektrolyt} \approx 0,05 k Ω / cm²). Deshalb kann aus der Änderung des Porenwiderstandes eine direkte Aussage

über die sich wandelnde Schichtporosität abgeleitet werden. Ein hoher Porenwiderstand weist auf die Ausbildung einer wenig porösen Schicht hin.

Unter anodischen Bildungspotentialbedingungen nähern sich die Widerstände an. Die bei 200 °C und 250 °C im Vergleich zu den Widerständen am Korrosionspotential etwas erhöhten Werte können mit einer anzunehmenden Schichtdickenzunahme erklärt werden, während die bei 150 °C zu beobachtende starke Erniedrigung der Werte vorrangig die Nichtausbildung einer am Korrosionspotential existierenden wenig porösen Schicht vermuten läßt.

Die ermittelten Polarisationswiderstände sind graphisch in Abhängigkeit von der Expositionszeit für die verschiedenen Temperaturen bei Schichtbildung am Korrosionspotential (**Bild 11**) und unter anodischer Polarisation (**Bild 12**) halblogarithmisch dargestellt.

Bei Betrachtung von **Bild 11** wird deutlich, daß sich die Polarisationswiderstände am Korrosionspotential bei 150 °C und 250 °C um Größenordnungen unterscheiden. Die mit der Temperaturerhöhung einhergehende Verringerung des Widerstandes ist auf eine stark verminderte Hemmung der die Geschwindigkeit der Korrosionsreaktion bestimmenden Transportprozesse in der Oxidschicht zurückzuführen. Die Änderung des Polarisationswiderstandes steht im Einklang mit der Temperaturabhängigkeit der wesentlich kleineren Porenwiderstände, was den direkten Zusammenhang zwischen erhöhter Schichtporosität und verringerter Transporthemmung nachweist.

Weiterhin ist die durch Temperaturanstieg bedingte beschleunigte Diffusion gelöster Teilchen zu berücksichtigen, die sich in der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten widerspiegelt ($\ln D \sim 1/T$).

Innerhalb der ersten 20 h der Heißwasserexposition kann bei jeder Temperatur ein signifikanter Anstieg des Polarisationswiderstandes festgestellt werden, der auf ein anhaltendes Schichtwachstum schließen läßt. Aufgrund der in der Literatur diskutierten Wachstumsgesetze ist davon auszugehen, daß zunächst die Schichtbildungsrate hoch ist, sich jedoch mit zunehmender Expositionszeit vermindert.

Nach 20 h sinken die Widerstandswerte wieder leicht ab, erklärbar mit Alterungserscheinungen der Schicht, d.h. Risse aufgrund von Wachstumsspannungen in der Schicht bzw. Bildung größerer Oxidkristalle, die nicht mehr auf der Oberfläche haften, sondern abfallen.

In Ergänzung zu den Untersuchungen am Korrosionspotential, bei denen die Expositionszeiten durch schnelles, kontinuierliches Erwärmen erreicht wurden, wurden Impedanzmessungen während des stufenweisen Aufheizens (150 °C/ 200 °C/ 250 °C je 20 h) bis zur Maximaltemperatur ausgeführt. Am Beispiel der Änderung des Polarisationswiderstandes kann gezeigt werden, daß auch bei langsamem Aufheizen Schichten mit ähnlicher Charakteristik wie die nach schnellem Hochheizen gebildeten wachsen. Die Schichtumwandlung spiegelt sich im stufenförmigen Absinken des Polarisationswiderstandes wider.

Impedanzmessungen nach ähnlichem Temperaturschema führten Szklarska-Smialowska et al. /24/ am Stahl AISI 304 im wasserstoffgespülten Boratpuffer im Temperaturbereich von 100 °C bis 300 °C aus. Sie erhielten eine vergleichbare temperaturabhängige Tendenz des Polarisationswiderstandes nach 20 h Expositionszeit, wobei die Werte jedoch um mehr als eine Größenordnung kleiner als die am Stahl X6CrNiTi18 10 (AISI 321) ermittelten sind, was möglicherweise auf den Wasserstoffeinfluß zurückzuführen ist.

Unter anodischen Schichtbildungsbedingungen ist ein gleichartiges Verhalten wie für den Porenwiderstand zu beobachten. Der Temperatureffekt ist deutlich vermindert, die Polarisationswiderstände nähern sich stärker an. Weitere Untersuchungen zur Kinetik der anodischen Oxidschichtbildung durch Ermittlung zeitabhängiger Polarisationswiderstände nach Potentialsprüngen werden in Kap. 4.3.2. S. 66 diskutiert.

Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Schneider et al. /35/ muß unter hohen anodischen Polarisationsbedingungen neben der Diffusion durch die Poren auch die Migration von Ionen durch das Oxidgitter als möglicher geschwindigkeitsbestimmender Transportprozeß über die Oxidschicht und damit als beeinflussend auf den Polarisationswiderstand in Betracht gezogen werden. Eine eindeutige Aussage darüber läßt sich jedoch aus den impedanzspektroskopischen Untersuchungen nicht ableiten.

In **Tab. 3** sind die aus den Kurvensimulationen erhaltenen CPE- Elemente ($Q; n$), durch die die Kapazitäten des theoretischen Ersatzschaltbildes ersetzt wurden, vergleichend zusammengestellt.

Tab. 3 ($Q; n$)- Werte in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtbildungspotential bei Auslagerung von X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Boratpuffer ($\text{pH} \approx 8$)

T (°C)	150 °C		200 °C		250 °C	
$Q; n$ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Doppel- schicht	Oxid- schicht	Doppel- schicht	Oxid- schicht	Doppel- schicht	Oxid- schicht
U_K 1h	122; 0,88		942; 0,83	213; 0,79	2840; 0,63	
U_K 20h	21; 0,99	199; 0,87	1144; 0,83	232; 0,73	2960; 0,64	353; 0,91
$U_K \approx 40\text{h}$	42; 0,89	64; 0,83	4133; 0,83	287; 0,73	3624; 0,66	403; 0,92
$U_K \approx 65\text{h}$	29; 0,85	69; 0,82			4446; 0,69	454; 0,93
U_a 1h	584; 0,82	183; 0,74	564; 0,88	210; 0,82	762; 0,80	344; 0,92
U_a 20h	848; 0,86	326; 0,76	590; 0,85	187; 0,83	535; 0,80	745; 0,78
$U_a \approx 40\text{h}$	844; 0,85	360; 0,74	534; 0,89	407; 0,69	568; 0,84	668; 0,87

Die allgemein festzustellende Depression der gemessenen Impedanzspektren (vgl. **Bild 8- 10**) spiegelt sich hier in einer (teilweise starken) Abweichung der Exponenten " n " von 1 wider. Ein Vergleich der Doppelschichtwerte am Korrosionspotential ergibt eine mit der Temperaturerhöhung einhergehende Erniedrigung des n - Wertes, die auf eine zunehmend rauhere, porösere Elektrodenoberfläche hinweist.

Betrachtet man jedoch die variablen Elemente " Q " trotzdem formal als reine Kapazitäten (Kap. 3.1.2.3. S. 35), lassen sich auch unter Berücksichtigung der Verfälschung grundsätzliche temperatur- und potentialabhängige Tendenzen der Doppelschicht- und Oxidschichtwerte ableiten.

Am Korrosionspotential sind bei 150 °C Doppelschicht- und Oxidschichtkapazitäten verhältnismäßig gering. Dies weist auf die Ausbildung einer Oberflächenschicht hin, die derart strukturiert ist, daß sie nur wenig Möglichkeiten

für den Ladungsdurchtritt an den Phasengrenzen zulässt, und die als isolierendes Dielektrikum wirkt.

Bei Übergang zu höheren Temperaturen steigen die Werte der Doppelschichtkapazität stark an und auch die Oxidschichtkapazitätswerte sind signifikant erhöht.

Wang et al. /88/ erhielten eine ähnliche Temperaturabhängigkeit für die Doppelschichtkapazität am Stahl AISI 304 im neutralen Elektrolyten nach 40 h Expositionszeit. Die von ihnen ermittelten Kapazitätswerte sind bei gegebener Temperatur mit den eigenen Ergebnissen für X6CrNiTi18 10 vergleichbar.

Die mit der Temperaturerhöhung einhergehende Auflockerung der Schichtstruktur erzeugt eine vergrößerte Phasengrenzfläche für den Ladungsdurchtritt anodischer und katodischer Teilreaktionen. Eine hohe Polarisationsfähigkeit (hier: Ladungstrennung im elektrischen Feld; dielektrische Eigenschaft) der schichtbildenden Oxide ist die Ursache für die größeren Oxidschichtkapazitäten.

Bei anodischen Schichtbildungspotentialen ist wiederum eine Verringerung des Temperatureffektes zu beobachten. Unter dem primären Einfluß der Potentialpositivierung nähern sich sowohl Doppelschicht- als auch Oxidschichtkapazitätswerte im untersuchten Temperaturbereich an.

4.1.4. Oberflächenanalytische Untersuchungen

In Ergänzung zu den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen oxidschichtbedeckter Stahlelektroden wurden die Proben nach der Heißwasserexposition oberflächenanalytisch untersucht.

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen spiegelt sich die sich mit steigender Temperatur umwandelnde Oberflächenstruktur wider.

Am Korrosionspotential (**Bild 13a**) erhält man bei 150 °C sehr dichte, feinkristalline Deckschichten auf dem Stahl X6CrNiTi18 10. Die Oxidschichten bei 250 °C bestehen in äußerster Schichtlage aus großen (≤ 250 nm) rhomboedrischen Kristallen, unregelmäßig aufgewachsen auf einem rauhen, porösen Untergrund. Bei 200 °C bildet sich ein mehr zur 250 °C- Morphologie tendierender Übergangszustand heraus.

Unter anodischen Polarisationsbedingungen (**Bild 13b**) wird das Kristallwachstum stark gefördert, der Temperatureinfluß auf die Oxidschichtmorphologie vermindert sich.

Mit AES- Tiefenprofilanalyse konnte bei allen Temperaturen am Korrosionspotential (**Bild 14a**) nachgewiesen werden, daß die Chrom/ Eisen- und Nickel/ Eisen- Konzentrationsverhältnisse im Oxidbereich größer sind als in der Legierung, was einer Chrom- und Nickelanreicherung in den Oberflächenschichten entspricht /131/. Aufgrund der allgemein in der Literatur bestätigten Aussage ist davon auszugehen, daß Chrom- und Nickelspezies hauptsächlich im inneren Schichtbereich dominieren, während die elektrolytseitige Schichtlage besonders eisenreich ist.

Bei hohen anodischen Bildungspotentialen (**Bild 14b**) sind Chromverbindungen nicht am Schichtaufbau beteiligt. Das trotzdem auftretende Chromprofil im Oxidschichtbereich resultiert aus einer starken Beeinflussung des Chromsignales durch das benachbarte Sauerstoffsignal im undifferenzierten Spektrum, wodurch Chrom in der weiteren standardmäßigen Auswertung vorgetäuscht wird /135/.

Das Nickel/ Eisen- Konzentrationsverhältnis ist auch unter diesen Bildungsbedingungen höher als im Grundmaterial.

Borverbindungen werden in keinem Fall in die Schicht eingebaut.

Die aus der Halbwertszeit des Sauerstoffatomkonzentrationsverlaufes abgeleiteten Oxidschichtdicken sind in den Abbildungen gekennzeichnet und in **Tab. 4** zusammengefaßt. Bei der Bewertung muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Schichtdickenermittlung aus der Sputterraten für inhomogene und raue Oberflächenschichten nur ungenau sein kann, da der Abtrag ungleichmäßig erfolgt.

Tab. 4 Oxidschichtdicken auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtbildungspotential, ermittelt aus AES- Tiefenprofilen ($\text{sr} = 23 \text{ nm/ min}$)

T (°C)	150 °C	200 °C	250 °C
U_{Korr}	23 nm	80 nm	80 nm
U_{anod}	850 nm	960 nm	850 nm

Die mit dem Temperaturanstieg einhergehende Schichtdickenzunahme am Korrosionspotential korreliert mit dem durch REM- Aufnahmen nachgewiesenen Übergang zu grobkristallineren Schichten.

Unter anodischer Polarisation werden bei allen Temperaturen Oxidschichten mit vergleichbarer Dicke gebildet, die um Größenordnungen höher ist als die am freien Korrosionspotential. Bei positiven Bildungspotentialen wird die Metallauflösung gefördert, woraus ein verstärktes Schichtdickenwachstum resultiert.

Allgemein kann festgestellt werden, daß die aus der Oberflächenanalytik erhaltenen Informationen über Struktur und Zusammensetzung der auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im schwach alkalischen Heißwasserelektrolyten gebildeten Oxidschichten die bisher in der Literatur beschriebenen Erkenntnisse zur Heißwasseroxidschichtcharakteristik auf hochlegierten Stählen bestätigen.

4.1.5. Diskussion zur Oxidschichtbildung unter Heißwasserbedingungen

In **Tab. 5** sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Oxidschichtcharakteristik auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im schwach alkalischen Elektrolyten für 150 °C und 250 °C in Relation zueinander gegenübergestellt. Bei 200 °C bildet sich ein Übergangszustand heraus, der mehr zur 250 °C- Charakteristik neigt.

Tab. 5 Oxidschichtcharakteristiken auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) bei 150 °C und 250 °C am Korrosionspotential und bei anodischem Bildungspotential (Kap. 4.1.2. S. 39)

	150 °C	250 °C
U_{Korr}	<ul style="list-style-type: none"> - hoher R_{Pore}, R_{Pol} - geringe C_{schicht}, C_D - dünne, wenig poröse, außen feinkristalline Schicht - Cr- und Ni- Anreicherung - γ- Fe_2O_3/ Cr_2O_3 ((NiO)) 	<ul style="list-style-type: none"> - geringer R_{Pore}, R_{Pol} - hohe C_{schicht}, C_D - dicke, poröse, außen grobkristalline Schicht - Cr- und Ni- Anreicherung - Fe_3O_4/ Fe- Cr- Ni- Spinell
U_{anod} (im Vgl. zu U_{Korr})	<ul style="list-style-type: none"> - geringerer R_{Pore}, R_{Pol} - höhere C_{schicht}, C_D - höhere Schichtdicken und Kristallgrößen - Ni- Anreicherung, CrO_4^{2-}- Bildg - γ- Fe_2O_3, ((Ni_3O_4)) 	<ul style="list-style-type: none"> - höherer R_{Pore}, R_{Pol} - höhere C_{schicht}, geringere C_D - höhere Schichtdicke und Kristallgrößen - Ni- Anreicherung, CrO_4^{2-}- Bildg - γ- Fe_2O_3/ Fe_3O_4 ((Ni_3O_4))

Im folgenden soll versucht werden, zusammenhängende Vorstellungen über die temperatur- und potentialabhängige Oxidschichtbildung unter Berücksichtigung der eigenen Untersuchungsergebnisse und den Literaturangaben (Kap. 2.1. S. 5) zu diskutieren.

Am Korrosionspotential wächst bei 150 °C durch Reaktion mit sauerstoffhaltigen Elektrolytspezies (H_2O , OH^- , O_2), die zur Metallphasengrenze diffundieren, eine metallnahe Chrom(III)-oxid/ (Nickel(II)-oxid)- Schicht. Solange diese Schicht nicht vollständig formiert ist, ist eine ungehemmte Abdiffusion herausgelöster Eisenionen in den Elektrolyten möglich. Es wird eine hohe Übersättigung im phasengrenznahen Bereich erreicht, die die Maghemitkristallkeimentstehung fördert.

Bei voll ausgebildeter innerer Schicht, die sehr dicht und kompakt ist, kann der Eisenionenaustritt nur über wenige vorhandene Poren, die wahrscheinlich teilweise nicht bis zur Metalloberfläche durchgehen, erfolgen und ist stark gehemmt.

Da bei 150 °C eine erhöhte Metalldefektstellendichte in den Oxidgittern nachgewiesen wurde, ist auch begrenzt eine Überwindung bereits existierender Schichtlagen bei gegebener hoher Feldstärke über die schlecht elektronenleitenden Oxide nach einem Defektstellenmechanismus denkbar. Ein hoher Potentialabfall in der Schicht wirkt sich jedoch hemmend auf den Durchtritt an der Phasengrenze aus [35/.

Ein Wachstum der Maghemitkristalle, die die äußere Oxidschichtlage bilden, ist nur in geringem Maße möglich. Damit kann die in der Literatur angegebene logarithmische Schichtdickenänderung mit der Expositionszeit unterhalb 200 °C erklärt werden.

Auf der Stahloberfläche entsteht eine dünne, wenig poröse Deckschicht mit feinkristallinen äußerem Bereich, die sowohl für anodische als auch für katodische Teilreaktionen des Korrosionsvorganges stark diffusionshemmend wirkt. Es werden hohe Widerstände gemessen.

Aufgrund ihrer Elektronenstruktur haben die Oxidschichtbestandteile nur eine geringe Elektronenleitfähigkeit (Erklärung nächste Seite).

Ihre Dielektrizitätskonstanten sind klein ($\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{25\text{ °C}} = 12$; $\epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{150\text{ °C}} \approx 18$ [136/), deshalb weist die oxidische Deckschicht nur eine kleine Kapazität auf.

Anodische und katodische Teilreaktionen laufen an der inneren Phasengrenze (Metall/ Oxid) ab, wo nur begrenzt Flächen für einen ungehemmten Ladungsdurchtritt zur Verfügung stehen, korrelierend mit dem geringen Wert der Doppelschichtkapazität.

Bei 250 °C ist der Stofftransport über die Oxidschicht wegen der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit (Kap. 4.1.3.2. S. 44) grundsätzlich schneller als bei niedrigeren Temperaturen.

Die den inneren Schichtbereich ausfüllende Fe- Cr- Ni- Spinellschicht ist offenbar viel poröser als die bei 150 °C gebildete kompakte innere Schicht, so daß eine Einwärtsdiffusion sauerstoffhaltiger Spezies aus dem Grundelektrolyten zur Metalloberfläche und eine Auswärtsdiffusion von Metallkationen durch das Porensystem wenig gehemmt erfolgen kann.

Aber auch bei Betrachtung eines Festzustandsmechanismus nach Robertson für den Auswärtstransport herausgelöster Metallionen kann eine erhöhte Geschwindigkeit erwartet werden, da die Diffusion im kubischen Spinellgitter viel leichter erfolgt als im hexagonalen Gitter des Chrom(III)- oxids /31/.

Weiterhin ist eine Wanderung von Sauerstoffionen zur Metallphasengrenze über bei 250 °C in erhöhtem Maße auftretende Sauerstoffdefektstellen (n- Leitfähigkeit) zu berücksichtigen, obwohl die Feldstärke über die Schicht wegen der guten Elektronenleitfähigkeit der aufwachsenden Verbindungen gering ist /35/.

Aufgrund des kontinuierlich starken Eisenionenaustrittes wird eine anhaltend hohe Übersättigung im phasengrenznahen Bereich gewährleistet, die Bedingung für ein ausgeprägtes Kristallwachstum ist. Große aufgefällte Magnetitkristalle bilden somit die äußere Oxidschichtlage, es werden sehr hohe Deckschichtdicken erreicht.

Das Magnetit (Fe_3O_4) besitzt eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit, die auf die Elektronenstruktur der Eisen(II)- ionen zurückgeht (Fe^{2+} : 3 d^6 4 s^0). Das sechste Elektron der d- Schale ist nur sehr schwach gebunden und steht deshalb für die Elektronenleitung zur Verfügung.

Bei Eisen(III)- ionen (im Fe_2O_3) und Chrom(III)- ionen (im Cr_2O_3) ist die d- Schale nicht mit sechs Elektronen besetzt und deshalb die Leitfähigkeit wesentlich geringer.

Aufgrund der inversen Spinellform des Magnetits mit ihrer $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+})$ - Kationenverteilung können zwischen Eisen(II)- und Eisen(III)- ionen durch Wertigkeitswechsel leicht Elektronenladungen ausgetauscht werden, woraus eine hohe Elektronenbeweglichkeit resultiert /17/137/.

Die gute Elektronenleitfähigkeit ermöglicht eine lokale Trennung anodischer und katodischer Teilreaktionen.

Die durch den Metallionendurchtritt an der inneren Phasengrenze frei werdenden Elektronen können über die feste Oxidphase zur elektrolytseitigen Phasengrenze gelangen. Somit wird der katodische Teilprozeß dorthin verlagert. Eine Diffusion der zu reduzierenden Spezies zur metallseitigen Phasengrenze ist nicht mehr nötig, woraus zusätzlich eine Senkung des transportbestimmten Polarisationswiderstandes der Gesamtkorrosionsreaktion resultiert.

Die hohe Doppelschichtkapazität weist die große Ausdehnung der für einen wenig gehemmten Ladungsdurchtritt zur Verfügung stehenden Phasengrenzfläche pro cm^2 betrachteter geometrischer Elektrodenoberfläche nach.

Die gegenüber $150\text{ }^\circ\text{C}$ angestiegene Oxidschichtkapazität ergibt sich aus der guten Polarisationsfähigkeit des Hauptbestandteiles Magnetit, dessen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{25\text{ }^\circ\text{C}} \approx 100/136$) vergleichsweise groß ist.

Bei hohen anodischen Bildungspotentialen im Bereich des Chrom(III)-oxid/ Chromat- Überganges ($(\text{Cr}^{3+})_{\text{oxid}}/\text{CrO}_4^{2-}$) geht die Temperaturabhängigkeit der Oxidschichtcharakteristik weitgehend verloren. Die Schichten besitzen im untersuchten Temperaturbereich annähernd ähnliche Morphologien und Zusammensetzungen und damit auch ähnliche elektrische Eigenschaften. Durch die positive Potentialverschiebung ist eine höhere Triebkraft für die anodische Metallauflösung gegeben, die in einem verstärkten Schichtwachstum resultiert.

Bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ verlängert die wesentlich größere Dicke die Diffusionswege (Poren, Oxidkorngrenzen) durch die Schicht, deshalb werden erhöhte Polarisationswiderstände gemessen.

Bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ ist der Polarisationswiderstand im Vergleich zum Wert am Korrosionspotential geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei gegebenem anodischen Schichtbildungspotential keine stark transporthemmende innere Chrom(III)- oxidschicht gebildet wird, sondern Chromationen in Lösung gehen und damit Maghemit in größeren Kristallen aufwachsen kann.

Nach Schneider et al. /67/ kann man davon ausgehen, daß bei 250 °C Magnetitschichten stabil sind, die mit einem dünnen Maghemitfilm bedeckt sind. Somit ist ein Ladungsdurchtritt an der Oxid/ Elektrolyt- Phasengrenze stark eingeschränkt und die Doppelschichtkapazität verringert.

Bei 150 °C ist durch die Auflockerung der Schichtstruktur eine ausgedehntere Doppelschichtbildung an der inneren Phasengrenze möglich und deshalb die Doppelschichtkapazität erhöht.

Die gegenüber den Werten am Korrosionspotential allgemein angestiegenen Oxidschichtkapazitäten sind auf eine verstärkte Polarisierung der oxidischen Dielektrika unter dem Einfluß eines erhöhten äußeren elektrischen Feldes zurückzuführen.

Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse konnten bei weitem nicht alle Prozesse, die zur Oxidschichtbildung unter Heißwasserbedingungen an hochlegierten Stählen beitragen, in ihrer Komplexität berücksichtigt werden.

Es wurde hauptsächlich auf Grundlage des in der Literatur vielfach erwähnten Porendiffusionsmodelles diskutiert, aber auch angedeutet, daß andere Mechanismen ebenfalls von Bedeutung sind. Eine Separierung aller möglichen Abläufe zur Schichtbildung ist mit den angewandten Untersuchungsmethoden nicht gegeben und wird vermutlich auch in Zukunft ein Problem darstellen.

4.2. Einfluß des Sulfates auf die Heißwasseroxidschichtbildung

Die Motivation der für die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen zum Sulfateinfluß auf die Heißwasseroxidschichtbildung war die Fragestellung, ob das Sulfat eine Modifizierung der Schichteigenschaften in der Weise bewirkt, daß davon ausgehend im weiteren eine mögliche Inhibierung eines chloridinitiierten Oxidschichtdurchbruches abgeleitet werden kann.

4.2.1. Stromdichte- Potential- Kurven

Der Einfluß eines 0,1 M Natriumsulfatzusatzes zum 0,3 M Borsäure/ Borat-Puffer auf das anodische Stromdichte- Potential- Verhalten des Stahls X6CrNiTi18 10 bei 150 °C und 250 °C nach 20 h Expositionszeit geht aus **Bild 15** (Kurve c und Kurve d) hervor.

Ein Vergleich mit den im reinen Grundelektrolyten gemessenen Kurvenverläufen (150 °C: Kurve c im Vgl. zu Kurve a; 250 °C: Kurve d im Vgl. zu Kurve b) führt zu der Schlußfolgerung, daß die Sulfationen die Kinetik anodischer Prozesse hemmen. Dies ist erkennbar an:

- der Erniedrigung des Maximalstromes des Chrom(III)- oxid/ Chromat-Überganges ($(\text{Cr}^{3+})_{\text{oxid}} / \text{CrO}_4^{2-}$)
- der Verschiebung des Sauerstoffentwicklungspotentialen zu positiveren Werten

Bei 250 °C ist der Sulfateffekt besonders intensiv. Der hohe transpassive Stromdichtepeak verschwindet nahezu vollständig, es fließt nur ein sehr geringer Auflösungsstrom.

Eine Messung in ungepufferter Sulfatlösung bei 250 °C bestätigte, daß der veränderte Stromdichte- Potential- Verlauf auf einen Sulfateinfluß zurückgeht und nicht mit der Wirkung gleichzeitig anwesender Borationen erklärt werden kann.

4.2.2. Impedanzspektroskopische Untersuchungen

Es wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen am Stahl X6CrNiTi18 10 im sulfathaltigen Boratpuffer bei 150 °C und 250 °C unter gleichen Schichtbildungspotentialbedingungen wie im sulfatfreien Heißwasser-elektrolyten ausgeführt und die erhaltenen Kurvenverläufe wiederum mit dem diskutierten Ersatzschaltbild simuliert.

Ein Vergleich der ermittelten Widerstände und CPE- Elemente mit und ohne Sulfatzusatz soll im weiteren Aufschluß über einen möglichen Einfluß dieses Anions auf die Oxidschichteigenschaften geben.

In **Tab. 6** sind die Porenwiderstände der oxidischen Deckschichten im sulfathaltigen Elektrolyten bei 150 °C und 250 °C am Korrosionspotential und unter anodischer Polarisation zusammengefaßt.

Tab. 6 Porenwiderstände in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtbildungspotential bei Auslagerung von X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Boratpuffer (pH \approx 8) mit 0,1M Na₂SO₄-Zusatz
(die im 0,3 M Boratpuffer erhaltenen Werte sind zum Vergleich in Klammern angegeben; siehe auch **Tab. 2** Kap. 4.1.3.2. S. 43)

R _{Pore} (kΩcm ²)	150 °C	250 °C
U _{Korr} 1h	2,70	0,09 (0,005)
U _{Korr} 20h	11,85 (40,50)	0,31 (0,015)
U _{Korr} \approx 40h	31,50 (37,80)	0,50 (0,015)
U _{anod} 1h	0,05 (0,03)	0,04 (0,010)
U _{anod} 20h	0,22 (0,27)	0,37 (0,085)
U _{anod} \approx 40h	0,10 (0,37)	0,36 (0,070)

Durch die Salzzugabe zum Puffer erhöht sich die Leitfähigkeit der Lösung, der Elektrolytwiderstand wird gesenkt ($R_{\text{Elektrolyt}}^{150/250\text{ °C}} \approx 0,020\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$; vgl. Kap. 4.1.3.2. S. 43 $R_{\text{Elektrolyt}}^{150/250\text{ °C}} \approx 0,050\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$). Ausgehend davon kann auch eine Erniedrigung des Porenwiderstandes erwartet werden.

Bei 150 °C ist sowohl am Korrosionspotential als auch unter anodischer Polarisation kein deutlicher Sulfateffekt nachweisbar.

Die erhaltenen Werte sind mit denen im sulfatfreien Elektrolyten vergleichbar. Die leichte Erniedrigung am Korrosionspotential ist auf o. g. Grund zurückzuführen.

Bei 250 °C sind bei beiden vorgegebenen Oxidschichtbildungspotentialen trotz des verminderten Elektrolytwiderstandes die Porenwiderstände unter Sulfatzusatz signifikant erhöht (bis zu einer Größenordnung). Dies läßt eine verminderte Porosität der im sulfathaltigen Elektrolyten gewachsenen Oxidschichten schlußfolgern.

Die Polarisationswiderstände am Stahl X6CrNiTi18 10 im Borsäure/ Borat-Puffer mit Sulfatzusatz sind in Abhängigkeit von der Expositionszeit für die Oxidschichtbildung bei 150 °C und 250 °C am Korrosionspotential (**Bild 16**) und bei anodischem Potential (**Bild 17**) graphisch dargestellt. Zum Vergleich wurden die im zusatzfreien Grundelektrolyten ermittelten Werte (gestrichelte Linien) ergänzt.

Während sich bei 150 °C am Korrosionspotential die Polarisationswiderstände mit und ohne Sulfatzusatz nach längerer Expositionszeit annähern, ist bei 250 °C unter Sulfateinwirkung eine deutliche Erhöhung der Widerstandswerte erkennbar. Dieses Verhalten geht konform mit den angestiegenen Porenwiderständen und läßt darauf schließen, daß aufgrund einer insgesamt verminderten Schichtporosität die Diffusion der reagierenden Spezies durch die Deckschicht stärker gehemmt ist.

Auch bei hohem anodischen Schichtbildungspotential spiegelt sich der Sulfateffekt in erhöhten Polarisationswiderstandswerten wider.

Weiterhin wurden durch Simulation der Impedanzspektren Werte für CPE-Elemente ($Q; n$) ermittelt (**Tab. 7**), die, wie schon in Kap. 4.1.3.2. S. 46 diskutiert, zur Interpretation formal als Doppelschicht- und Oxidschichtkapazitäten angesehen werden.

Es zeichnen sich die gleichen Temperatur- und Potentialabhängigkeiten wie im zusatzfreien Borsäure/ Borat- Puffer ab.

Tab. 7 (Q; n)- Werte in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtbildungspotential bei Auslagerung von X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Boratpuffer (pH \approx 8) mit 0,1 M Na₂SO₄- Zusatz
(die im 0,3 M Boratpuffer erhaltenen Werte sind zum Vergleich tabellarisch ergänzt, **Tab. 3** Kap. 4.1.3.2. S. 46)

T (°C)	150 °C		250 °C	
Q; n ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Doppel- schicht	Oxid- schicht	Doppel- schicht	Oxid- schicht
U _{Korr} 1h	78; 0,65	92; 0,81	2316; 0,63	1044; 0,76
U _{Korr} 20h	113; 0,74	107; 0,77	3934; 0,62	950; 0,78
U _{Korr} \approx 40h	183; 0,80	168; 0,73	5460; 0,76	873; 0,79
U _{anod} 1h	376; 0,79	222; 0,66	738; 0,63	450; 0,87
U _{anod} 20h	492; 0,83	264; 0,73	778; 0,64	798; 0,82
U _{anod} \approx 40h	431; 0,79	260; 0,73	968; 0,75	844; 0,78

(**Tab. 3**)

U _{Korr} 1h	122; 0,88		2840; 0,63	
U _{Korr} 20h	21; 0,99	199; 0,87	2960; 0,64	353; 0,91
U _{Korr} \approx 40h	42; 0,89	64; 0,83	3624; 0,66	403; 0,92
U _{anod} 1h	584; 0,82	183; 0,74	762; 0,80	344; 0,92
U _{anod} 20h	848; 0,86	326; 0,76	535; 0,80	745; 0,78
U _{anod} \approx 40h	844; 0,85	360; 0,74	568; 0,84	668; 0,87

Aufgrund der großen Streubreite sowohl der Q- als auch der n- Werte, deren Ursache vermutlich in der erhöhten Empfindlichkeit der CPE- Elemente gegenüber schon geringer (probenspezifischer) Veränderungen des Elektrodenoberflächenzustandes liegt, ist jedoch keine eindeutige Aussage über einen Sulfateinfluß möglich, der nicht zu einer signifikanten Änderung der Größen führt. Lediglich die Oxidschichtkapazitäten bei 250 °C am Korrosionspotential sind gegenüber den Werten im reinen Grundelektrolyten erkennbar erhöht. Bei gleicher angenommener Schichtzusammensetzung läßt dies eine Verdichtung von Oxidschichtlagen (mit hoher DK) pro cm² geometrischer Elektrodenoberfläche vermuten.

4.2.3. Oberflächenanalytische Untersuchungen

Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der heißwassere exponierten Proben konnte gezeigt werden, daß sich unter Sulfateinwirkung die Morphologie der äußeren Oxidschichtlagen grundsätzlich ändert, d. h., es findet ein Übergang vom Wachstum grobkristalliner Schichten zur Bildung feinkristalliner statt. Ein Vergleich der mit **Bild 18** bezeichneten REM- Aufnahme des äußeren Oxidschichtbereiches am Korrosionspotential bei 250 °C mit **Bild 13a (250 °C)** belegt diese Aussage. Bei 150 °C ist keine gravierende Änderung der Schichtkristallinität gegeben, da hier auch im sulfatfreien Grundelektrolyten sehr feinkristalline Oberflächenschichten wachsen.

Die unter anodischen Polarisationsbedingungen im sulfathaltigen Elektrolyten bei 150 °C und 250 °C geformten Deckschichten besitzen eine ähnliche Oberflächenschichtmorphologie wie in **Bild 18** dargestellt. Dies weist im Vergleich mit **Bild 13b** nach, daß auch bei sehr positiven Potentialen Sulfat die Oxidschichtbildung beeinflusst.

Die aus den AES- Tiefenprofilanalysen ermittelten Oxidschichtdicken (**Tab. 8**) sind im Vergleich zu den Werten im zusatzfreien Grundelektrolyten trotz der verkleinerten Kristallgrößen der äußeren Schichtlagen bei Sulfateinwirkung am Korrosionspotential erhöht. Unter anodischen Polarisationsbedingungen werden verringerte Schichtdicken gemessen.

Tab. 8 Oxidschichtdicken auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) mit 0,1 M Na₂SO₄- Zusatz in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtbildungspotential, ermittelt aus AES- Tiefenprofilen (sr= 23nm/ min)
(die im 0,3 M Boratpuffer ermittelten Schichtdicken sind zum Vergleich in Klammern ergänzt, **Tab. 4** Kap. 4.1.4. S. 49)

T (°C)	150 °C	250 °C
U _{Korr}	69 nm (23)	161 nm (80)
U _{anod}	250 nm (850)	180 nm (850)

Bei der Interpretation der Dicken muß jedoch berücksichtigt werden, daß die unter angenommener Sputterratenrate ermittelten Werte wegen der Inhomogenität der abgetragenen Schichten als nicht sehr zuverlässig zu bewerten sind.

Die Verminderung der Schichtdicke bei anodischer Polarisation scheint dennoch plausibel, da statt großer Kristalle, die locker aufwachsen, dichte Schichten kleiner Kristalle gebildet werden.

Weiterhin kann durch die Tiefenprofilanalyse der Deckschichten die aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen abgeleitete Wandlung der Schichtmorphologie unter Sulfateinfluß bestätigt werden.

Die prozentualen Eisen- und Sauerstoffatomkonzentrationen der im zuzatzfreien Boratpuffer gewachsenen Oxidschichten ändern sich kontinuierlich zur Legierung hin (**Bild 14**). Im sulfathaltigen Elektrolyten bleiben diese Elementanteile jedoch in den ersten Sputterminuten zunächst nahezu konstant bzw. durchlaufen ein lokales Maximum, wie das Beispiel in **Bild 19** (Grundelektrolyt+ 0,1 M Na₂SO₄, 250 °C, U_{Korr}) zeigt. Dieses Verhalten ist ein Nachweis für die Verdichtung der eisenreichen äußeren Schichtlagen, die sich aus der Verminderung der Kristallgröße ergibt.

In den inneren Schichtbereichen ist die Chromkonzentration bei anodischem Schichtbildungspotential nach längeren Expositionszeiten gering, obwohl in den Stromdichte- Potential- Kurven vor allem bei 250 °C eine starke kinetische Hemmung der Chromatbildung nachgewiesen wurde.

Eine Nickelanreicherung ist wie im reinen Grundelektrolyten gegeben.

Eine weitere wichtige Fragestellung war, ob Sulfat in die Deckschicht des Stahls X6CrNiTi18 10 unter den gegebenen Bedingungen eingebaut wird.

Aus den AES- Tiefenprofilanalysen geht kein direkter Zusammenhang zwischen dem Nachweis des Elementes Schwefel in der Schicht und einer Auslagerung im sulfathaltigen Elektrolyten hervor /135/.

Deshalb wurden zur weiteren möglichen Identifizierung des Sulfates XPS- Untersuchungen an ausgewählten Proben ausgeführt.

Für die bei 150 °C und 250 °C im sulfathaltigen Elektrolyten am Korrosionspotential exponierten Stahlelektroden ist im ungesputterten Oberflächenzustand ein Peak bei einer für das S 2p_{3/2}-Elektron charakteristischen Bindungsenergie von $E_{\text{Bind}} = 170 \text{ eV}$ erkennbar, der auf eine Bindung des Schwefels im Sulfat schließen läßt (Bsp. 250 °C in **Bild 20**, ähnlich bei 150 °C).

Gleichzeitig tritt bei einer für das Sulfid typischen Bindungsenergie ($E_{\text{Bind}} = 163 \text{ eV}$) ein Peak auf.

Unter Berücksichtigung der Peakflächen konnte berechnet werden, daß Schwefelspezies in nur sehr geringer Konzentration (< 0,5 Atomprozent) im äußersten Deckschichtbereich vorkommen. Dabei liegen 2/3 der Schwefelatome als Sulfat und 1/3 als Sulfid vor [132].

Schon nach kurzen Sputterzeiten ist der Sulfatpeak stark vermindert bei gleichzeitiger Erhöhung des Sulfidpeaks (Bsp. 250 °C in **Bild 20**, ähnlich bei 150 °C).

Insgesamt leitet sich ab, daß das Sulfat in geringer Konzentration in die äußersten Oxidschichtlagen eingebaut ist, sich jedoch zur Legierung hin sehr schnell abreichert. Eine Aussage über die flächenmäßige Verteilung ist nicht möglich.

Die nachgewiesenen Sulfidkonzentrationen ergeben sich vermutlich durch Einbau sulfidischer Verbindungen (z. B. Titansulfid) aus der Legierung in die Deckschichtlagen, die die ursprünglichen Außenbereiche der Legierung ersetzen.

4.2.4. Diskussion zur Modifizierung der Heißwasseroxidschichten durch Sulfat

Für die Diskussion werden zunächst noch einmal die wichtigsten Erkenntnisse aus den Untersuchungen zum Einfluß des Sulfates auf die Heißwasseroxidschichtcharakteristik auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 zusammengefaßt:

- Sulfat hemmt die Kinetik anodischer Prozesse
- Sulfat verändert die Morphologie der äußeren Oxidschichtbereiche, es findet ein Übergang vom Wachstum großer Kristalle zur Bildung feinkristalliner Schichten statt
- durch die gewandelte Kristallinität verdichten sich die äußeren Oxidschichtlagen, die Gesamtporosität der Deckschicht vermindert sich
- Transportprozesse über die Deckschicht laufen stärker gehemmt ab
- Sulfat wird in die eisenreichen äußeren Oxidschichtbereiche eingebaut

Bei 250 °C sind die hier beschriebenen " Sulfateffekte " am wirkungsvollsten, d. h., es findet eine deutliche Modifizierung der Oxidschicht statt.

Die Untersuchungsergebnisse weisen nach, daß das Sulfat an Heißwasseroxidschichtbildungsprozessen beteiligt ist. Der gefundene Sulfateinbau in die Deckschicht korreliert mit den von einigen Autoren in der Literatur veröffentlichten Vorstellungen /94/95/55/ (Kap. 2.2.1. S. 62). Eine Aussage über eine Kovalenz der Sulfatbindungen in der Schicht, wie sie von Jing Gui und Devine /95/ diskutiert wird, kann jedoch nicht abgeleitet werden.

Nach eigenen Vorstellungen wirkt das Sulfat (hier: FeSO_4) als Initiator für die Keimbildung der durch Lösungs- Fällungs- Mechanismus aufwachsenden äußeren Oxidschicht. Die besonders bei 250 °C verstärkt auswärtswandernden Eisenionen werden an der Elektrolytphasengrenze vornehmlich für Kristallkeimbildungsprozesse verbraucht, es kann nur ein im Vergleich zum sulfatfreien Elektrolyten geringes Kristallwachstum geben.

Folglich werden feinkristalline, dichte, wenig poröse Oxidschichtlagen gebildet, die beim Übergang zu höheren anodischen Potentialen die Herauslösung von Chromspezies aus inneren Deckschichtbereichen und der Legierung hemmen. Eine bereits bestehende feinkristalline äußere Schicht behindert auch den Austritt weiterer Eisenionen und die Wanderung sauerstoffhaltiger Elektrolytspezies. Die allgemeine Transporthemmung spiegelt sich in erhöhten Polarisationswiderständen wider.

Die schnelle Abnahme der prozentualen Sulfatkonzentration im Tiefenprofil läßt sich damit erklären, daß in Elektrolytnähe überwiegend Keime vorliegen, während weiter im Schichtinneren vornehmlich Kristalle existent sind.

Die Möglichkeit der Ausbildung einer geschlossenen Eisensulfatoberflächenschicht ist nur bei sehr hohen Sulfatkonzentrationen denkbar.

Dagegen müßte eine Verringerung der Sulfationenkonzentration im Elektrolyten eine Verminderung der Schichtmodifizierung zur Folge haben.

Eine Erklärung der sulfatbeeinflussten Oxidschichtwachstumsvorgänge nach den Vorstellungen von Bosholm und Ender /14/, die auf eine temporäre Stabilität von Metallsulfaten und ihrer thermolytischen Wiederabscheidung als Oxide/ Hydroxide aus der Lösung zurückgehen, ist nicht passend. Es könnte zwar die oberflächliche Sulfatanreicherung erklärt werden, jedoch nicht die Feinkristallinität der äußeren Schichtlagen.

Abschließend ist festzustellen, daß die experimentell nachgewiesene Modifizierung der Heißwasseroxidschichten unter Sulfateinwirkung auch in den weiteren Diskussionen um die Beeinflussung der Initialprozesse der Lochkorrosion zu berücksichtigen ist. Eine Veränderung der Oxidschichtmorphologie, die zu einer erhöhten Massentransporthemmung aufgrund einer verminderten Schichtporosität führt, kann auch die Penetration von Chloridionen durch die Deckschicht stark einschränken und somit die Inhibierung eines nach diesem Mechanismus erfolgenden Oxidschichtdurchbruches bewirken.

Weiterhin muß auch die von Brooks et al. /94/ beschriebene Möglichkeit der Ausbildung einer kationenselektiven Oberflächenschicht in Betracht gezogen werden, da ein Sulfateinbau in die äußere Oxidlage auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 beobachtet wurde.

4.3. Der chloridinduzierte Lochkorrosionsangriff

Um vertiefende Erkenntnisse zur Inhibitorwirkung des Sulfates auf den chlorid-induzierten Lochkorrosionsangriff gewinnen zu können, war es zunächst notwendig, den unbeeinflussten Korrosionsprozeß unter Heißwasserbedingungen näher zu untersuchen. Von besonderem Interesse war dabei die Kinetik sowohl der Initialprozesse als auch des Lochwachstums insbesondere mit Hinblick auf die Ableitung mechanistischer Aussagen zum Oxidschichtdurchbruch.

Aus ersten Untersuchungen ging hervor, daß bei gegebener 0,3 M Boratpufferkonzentration auch unter sehr aggressiven Bedingungen (bis 0,1 M Chlorid) eine vollständige Lochfraßinhibierung eintritt. Zur Untersuchung des lokalen Korrosionsprozesses war deshalb eine Senkung der Konzentration des Grundelektrolyten um eine Größenordnung erforderlich, die sich jedoch nicht auf die Oxidschichtcharakteristik auswirkte.

Weitere Voruntersuchungen (ähnlich wie die in Kap. 4.2. beschriebenen elektrochemischen und oberflächenanalytischen Untersuchungen) zeigten, daß die Chloridionen die Oxidschichteigenschaften unter Heißwasserbedingungen ebenfalls nicht modifizieren.

4.3.1. Bestimmung kritischer Durchbruchpotentialbereiche

Zur Ermittlung kritischer Oxidschichtdurchbruchpotentialbereiche am Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer mit 0,01 M Chloridzusatz wurden langsame Stromdichte- Potential- Kurven ($\Delta U / \Delta t = 0,2 \text{ mV/ s}$) nach 20 h Expositionszeit bei 150 °C und 250 °C aufgenommen (**Bild 21** Kurven c und d).

Ein Vergleich dieser Kurven mit den im reinen Boratpuffer gemessenen (Kurven a und b) macht deutlich, daß der den vollendeten Oxidschichtdurchbruch anzeigende Stromanstieg im Bereich des Chrom(III)- oxid/ Chromat-Überganges liegt.

Wie auch Wang, Su und Szklarska- Smialowska /88/ sowie Fujii /98/ zeigten, ist das kritische Potential ab 150 °C nahezu temperaturunabhängig.

Die Lage des Durchbruchpotentialbereiches läßt die Schlußfolgerung zu, daß durch das Herauslösen der chromhaltigen Bestandteile die Oxidschicht in ihrer Resistenz gegen den Angriff von Chloridionen geschwächt wird. Die verbleibenden eisen- und nickelhaltigen Schichtanteile sind nicht wirksam schützend, ein lokaler Schichtdurchbruch kann stattfinden.

Weiterhin muß eine potentialabhängige Chloridionenadsorption berücksichtigt werden. Das von Antropov /138/ ermittelte und von Lorenz und Fischer /83/ bestätigte Potential des Ladungsnullpunktes des Eisens (Hauptlegierungselement des Stahls X6CrNiTi18 10) bei Raumtemperatur in wäßrigen Elektrolyten liegt bei $U_{\text{Null Fe}}^{25\text{ °C}} \approx 0,0 \text{ V vs SHE}$.

Über die Temperaturabhängigkeit dieses Potentials kann keine Aussage getroffen werden. Ordnet man jedoch den Wert formal in die Stromdichte-Potential- Charakteristiken des untersuchten Stahls bei 150 °C und 250 °C ein, ist feststellbar, daß die kritischen Stromanstiege oberhalb dieses Potentialwertes liegen. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei Überschreitung dieser Potentialgrenze aufgrund der positiven Aufladung der Elektrodenoberfläche die Chloridionen verstärkt angezogen werden und damit die Initiierung des Chloridangriffes gefördert wird.

Aussagen bezüglich der Lage des kritischen Schichtdurchbruchpotentialbereiches unter Berücksichtigung der Halbleitereigenschaften der oxidischen Schichtbestandteile sind an dieser Stelle nicht möglich, da sie die annähernde Kenntnis eines Flachbandpotentialwertes voraussetzen.

Ausgehend von den ermittelten Stromdichte- Potential- Kurven wurden Potentialwerte im Lochfraßbereich ($U_{\text{Loch.}} = 0,0/ 0,05/ 0,1/ 0,2 \text{ V}$) für die weiteren Untersuchungen zum Chloridangriff ausgewählt.

4.3.2. Elektrochemische Untersuchungen zur Lochkorrosionskinetik

Zur näheren Betrachtung der Kinetik der Initial- und Wachstumsprozesse des Lochfraßes wurden unter kritischen Bedingungen Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit ermittelt und ausgewählte potentiostatische Stromdichte- Zeit- Verläufe aufgenommen.

Die Oxidschichtbildung erfolgte ein- bzw. zwanzigstündig im Grundelektrolyten (0,03 M Boratpuffer) am Korrosionspotential bzw. bei ausgewählten anodischen Potentialen im Bereich des Chrom(III)- oxid/ Chromat- Überganges.

Im Anschluß an die Schichtwachstumsphase wurde entsprechend einer 0,01 M Chloridlösung das Natriumchloridsalz dosiert und zum Lochfraßpotential $U_{\text{Loch}} = (0,0)/ 0,05/ 0,1/ (0,2) \text{ V}$ gesprungen bzw. das anodische Schichtbildungspotential (nun im Lochfraßbereich liegend) gehalten.⁴

Die Ergänzung vergleichbarer Versuche mit Potentialsprung im chloridfreien Elektrolyten diene einer besseren Interpretation.

Um in kürzeren Abständen Widerstandswerte nach dem Potentialsprung zu erhalten, wurde die Impedanzspektrenaufnahme auf einen Frequenzbereich von 1 kHz bis 5 bzw. 100 mHz verkürzt. Es zeigte sich, daß diese Frequenzbereiche für Messungen im chloridhaltigen Elektrolyten völlig ausreichend sind.

An ausgewählten Beispielen soll im folgenden der grundlegende Verlauf der zeitlichen Polarisationswiderstandsabhängigkeit erläutert werden.

Bild 22b gibt für 150 °C die Polarisationswiderstandsänderung während 20 h Oxidschichtbildung am Korrosionspotential und anschließendem Potentialsprung wieder.

Die dünne Kurve ($U_{\text{anod}} = 0,2 \text{ V}$ ohne Chlorid; durchgezogene Kurve) ist dem **Bild 12** entnommen und kennzeichnet die Polarisationswiderstände bei Oxidschichtbildung im Grundelektrolyten unter anodischen Polarisationsbedingungen.

Bei Messungen im chloridfreien Boratpuffer ($U_{\text{anod}} = 0,05 \text{ V}$; gestrichelte Kurve) durchlaufen die Widerstandswerte nach dem Potentialsprung zunächst ein Minimum (1 h), nähern sich dann jedoch der dünnen Kurve an. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, daß bei Übergang in den Potentialbereich

⁴ im weiteren erfolgen die Potentialangaben mit " U_{anod} ";
im chloridhaltigen Elektrolyten: $U_{\text{anod}} = U_{\text{Loch}}$

der Chromatbildung das Chrom(III)-oxid aus der dichten inneren Deckschichtlage herausgelöst wird und deshalb die Hemmung des Massentransportes durch die Schicht verringert ist.

Unter den gegebenen Potentialbedingungen setzt jedoch eine starke Maghemitbildung ein (vgl. Kap. 4.1.2 S. 38). Das Wachstum dieser Schicht mit großer Dicke führt zu einem erneuten Anstieg des Polarisationswiderstandes.

Man kann davon ausgehen, daß nach dem Potentialsprung die beiden genannten Prozesse nebeneinander ablaufen, wobei zunächst die Chromatbildung nach längeren Expositionszeiten jedoch die Maghemitbildung dominiert.

Bei Sprung zu höherem anodischen Potential ($U_{\text{anod}} = 0,1 \text{ V}$; gestrichelte Kurve) ist der Polarisationswiderstand nach einer Stunde größer und nähert sich im weiteren schneller der dünnen Linie an. Dies ist auf eine Beschleunigung der Schichtumwandlungsprozesse zurückzuführen, d.h., nach einer Stunde ist die Maghemitbildung schon weiter fortgeschritten als nach gleicher Zeit bei negativerem Potential.

Ergänzt man nun die Versuchsdurchführung durch die Natriumchloriddosierung vor dem Potentialsprung, verändert sich der zeitabhängige Verlauf des Polarisationswiderstandes beträchtlich.

Bei Sprung zu $U_{\text{anod}} = 0,05 \text{ V}$ (durchgezogene Kurve) sinkt der Polarisationswiderstand zunächst annähernd auf den im chloridfreien Boratpuffer ermittelten Wert ab. Danach ist jedoch ein weiterer steiler Abfall erkennbar, der den erfolgten Oxidschichtdurchbruch anzeigt.

Wie schon in Kap. 4.3.1. S. 65 diskutiert, wird die Deckschicht durch Herauslösen der chromhaltigen Bestandteile insgesamt in ihrer Chloridangriffsresistenz geschwächt. Die verstärkte Adsorption der Anionen an energetisch günstigen Stellen lokalisiert den Angriff, der durch die sich ungehemmter ausbildende Maghemitschicht nicht aufgehalten werden kann.

Infolge der Überwindung der oxidischen Deckschicht durch die Chloridionen wird die Barrierewirkung der gesamten Schicht auf der Stahloberfläche aufgehoben. Örtlich begrenzt kann ein ungehemmter Stofftransport, vor allem eine

Auswärtsdiffusion der austretenden Metallkationen, erfolgen. Somit setzt lokal ein wenig gehemmter Metallauflösungsprozeß ein.

Das weitere Absinken des Polarisationswiderstandes ist ein Zeichen für ein anhaltendes Lochwachstum.

Bei Sprung zu höherem anodischen Potential ($U_{\text{anod}} = 0,1 \text{ V}$; durchgezogene Kurve) fällt der Polarisationswiderstand schon nach einer Stunde auf einen sehr geringen Wert ab.

Dies ist auf eine Beschleunigung des Chloridangriffes zurückzuführen, verursacht durch Begünstigung sowohl der Chloridionenadsorption als auch der Chromatbildung.

An dieser Stelle wird jedoch deutlich, daß mit der Methode der stationären Ermittlung von Polarisationswiderständen nur eine begrenzte Aussage über die Kinetik der Initialprozesse des Lochfraßangriffes möglich ist, da der genaue Zeitpunkt des Schichtdurchbruches nicht erfaßt werden kann.

Für $U_{\text{anod}} = U_{\text{Loch}} = 0,1 \text{ V}$ wurde deshalb zusätzlich ein Stromdichte-Zeit-Verlauf aufgezeichnet (**Bild 26** Kurve a). Der sofortige steile Stromanstieg weist auf einen sehr schnellen Oxidschichtdurchbruch hin, dem sich eine verschärfte Metallauflösung anschließt, die auf ein ausgeprägtes Lochwachstum schließen läßt.

Im Vergleich zu den bei 150°C ablaufenden Prozessen sollen nun die Vorgänge bei 250°C näher beschrieben werden.

In **Bild 24b** sind die Änderungen des Polarisationswiderstandes bei zwanzigstündiger Oxidschichtbildung am Korrosionspotential und anschließendem Potentialsprung mit und ohne vorheriger Chloriddosierung dargestellt.

Die dünne Kurve ($U_{\text{anod}} = 0,05 \text{ V}$ ohne Chlorid; durchgezogene Kurve) kennzeichnet wiederum die Oxidschichtbildung unter anodischen Polarisationsbedingungen.

Anders als bei 150°C ist der Polarisationswiderstand eine Stunde nach dem Potentialsprung ohne Chloriddosierung ($U_{\text{anod}} = 0,05/0,1 \text{ V}$; gestrichelte Kurven) erhöht. Dies deutet darauf hin, daß die Schichtumwandlung bei 250°C sehr schnell erfolgt bzw. daß sich die Auflösung der inneren Fe-Cr-Ni-Spinellschicht aus der insgesamt sehr porösen Deckschicht nicht signifikant auf

den Polarisationswiderstand auswirkt, sondern die verstärkte Schichtneubildung (Magnetit/ Maghemit) dominierend ist.

Bei Chloriddosierung ($U_{\text{anod}} = 0,05/0,1 \text{ V}$; durchgezogene Kurven) fallen die Polarisationswiderstände nach dem Potentialsprung steil ab und kennzeichnen damit den rasch vollendeten Oxidschichtdurchbruch und ein anschließendes Lochwachstum.

Eine signifikante Lochfraßpotentialabhängigkeit wird in diesem Fall nicht beobachtet.

Ergänzend wird der Stromdichte- Zeit- Verlauf im chloridhaltigen Elektrolyten bei Potentialsprung zu $U_{\text{anod}} = U_{\text{Loch}} = 0,1 \text{ V}$ (**Bild 26** Kurve b) näher betrachtet.

Der Sprung zum anodischen Potential hat zunächst einen Stromdichtepeak zur Folge, der auf die Umladung der Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche zurückgeht. Die nachgewiesene hohe Doppelschichtkapazität am Korrosionspotential bei 250°C im Vergleich zu 150°C (Kap. 4.1.3.2. Tab. 3 S. 46) begründet die Größe des Umladungsstromes bei erhöhter Temperatur. Die zur Umladung erforderliche Zeit steht in direkter Proportionalität zur Doppelschichtkapazität /53/. Überlagert wird die Doppelschichtumladung durch Schichtumwandlungsprozesse.

Nach ca. 15 min deutet ein beginnender Stromdichteanstieg das Erreichen der Chloridionen der Stahloberfläche und den einsetzenden Lochfraß an.

Mit zunehmender Expositionszeit erhöht sich die Stromdichte weniger als bei 150°C , was auf eine gehemmtere Metallauflösung schließen läßt.

Aus diesen Ergebnissen kann **zusammenfassend** abgeleitet werden, daß nach Oxidschichtbildung am Korrosionspotential die Initialzeit unter gleichen Lochfraßpotentialbedingungen bei 150°C kürzer ist als bei 250°C . Das ist ein möglicher Hinweis für den Ablauf verschiedener Durchbruchsmechanismen.

Die unterschiedlichen Anstiege der Stromdichte- Zeit- Kurven nach erfolgtem Schichtdurchbruch deuten einen veränderten Grad der Hemmung des Metallauflösungsprozesses an. Die Abfälle des Polarisationswiderstandes sind jedoch in diesem Expositionszeitraum etwa gleich.

Verkürzt man die Oxidschichtbildungszeit am Korrosionspotential auf 1 h und führt dann die Potentialsprünge mit und ohne Chloriddosierung aus, erhält man trotz unterschiedlicher Ausgangspositionen ähnliche Polarisationswiderstandsänderungen wie nach 20 h Schichtwachstum.

Dies trifft sowohl für 150 °C (**Bild 22a** im Vgl. zu **Bild 22b**) als auch für 250 °C (**Bild 24a** im Vgl. zu **Bild 24b**) zu und deutet eine annähernde Unabhängigkeit des Lochkorrosionsverhaltens von der Zeit zur Formierung einer Deckschicht auf der Stahloberfläche unter außenstromlosen Bedingungen an.

Bei Formulierung dieser Beobachtung muß jedoch wieder die begrenzte Aussagefähigkeit dieser Untersuchungsmethode bezüglich der Lochfraßkinetik berücksichtigt werden. Zur differenzierteren Beschreibung dieser und nachfolgend untersuchter Abhängigkeiten wäre die zusätzliche Kenntnis der Stromdichte- Zeit- Verläufe wünschenswert, deren Aufnahme bei der eventuellen Fortsetzung dieser Thematik empfohlen wird.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluß des Schichtbildungspotentials näher untersucht.

In **Bild 23** sind die Verläufe der Polarisationswiderstände bei 150 °C während ein- bzw. zwanzigstündigem Oxidschichtwachstum unter anodischer Polarisation im Potentialbereich der Chromatbildung und Chloriddosierung dargestellt. Ein erster Vergleich dieser Kurven mit den bei Schichtbildung am Korrosionspotential erhaltenen (**Bild 22**) zeigt eindeutig eine Verminderung der unter Chlorideinwirkung auftretenden Widerstandsabfälle.

Nach einstündiger Oxidschichtbildung (**Bild 23a**) bei $U_{\text{anod}} = 0,0 \text{ V}$ und anschließender Dosierung ist kein Chlorideffekt erkennbar. Das Schichtwachstum setzt sich fort, Chloridionen greifen nicht wirksam an. Bei Potentialerhöhung auf $U_{\text{anod}} = 0,05 \text{ V}$ hält nach dem Chloridzusatz das Schichtwachstum zunächst an. Erst nach 3 h wird ein verminderter Polarisationswiderstand ermittelt, wobei der Abfall gering ist. Der gesamte Kurvenverlauf weist bei Vergleich mit der in **Bild 22** dargestellten, unter gleicher kritischer Potentialbedingung aufgenommenen Widerstandsänderung auf eine Verzögerung der Initialprozesse und eine Hemmung der Wachstumsphase des Lochfraßes hin. Erst bei hohem anodischen Potential tritt ein starke Chloridwirkung auf, erkennbar am steilen Absinken des Polarisationswiderstandes nach dem Ionenzusatz.

Verlängert man die Oxidschichtbildungsphase auf 20 h (**Bild 23b**), erhöht sich das Potential, bei dem ein wirksamer Chloridangriff nachweisbar ist. Ein rasches Absinken des Polarisationswiderstandes nach der Chloriddosierung ist erst bei $U_{\text{anod}} = 0,2 \text{ V}$ zu beobachten.

Dieses Verhalten zeigt, daß bei gleichem anodischen Schichtbildungs- bzw. Lochfraßpotential eine erhöhte Schichtwachstumsdauer bei 150 °C eine Verlängerung der Initialzeit zur Folge hat.

Bild 25 veranschaulicht die Polarisationswiderstandsänderungen bei 250 °C nach Oxidschichtbildung bei anodischem Potential und Chloridzusatz. Hier werden unabhängig von der Schichtbildungsdauer ähnliche Kurvenverläufe wie nach Schichtbildung am Korrosionspotential beobachtet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß nach der Methode der Ermittlung von Polarisationswiderständen am Stahl X6CrNiTi18 10 unter kritischen Lochfraßbedingungen die Oxidschichtbildungszeit am Korrosionspotential sowohl bei 150 °C als auch bei 250 °C nicht signifikant beeinflussend auf die Kinetik des chloridinduzierten lokalen Korrosionsangriffes wirkt.

Bei 150 °C wird die Lochfraßresistenz durch Oxidschichtwachstum bei hohen anodischen Bildungspotentialen bedeutend erhöht, d.h., Initial- und auch Wachstumsprozesse der Lochkorrosion werden bei gegebenem kritischem Potential stärker gehemmt.

Bei 250 °C ist diese Abhängigkeit vom Oxidschichtbildungspotential nicht zu beobachten.

Die Verbesserung der Lochfraßresistenz bei 150 °C ist überraschend, da aufgrund der Nichtstabilität chromhaltiger Schichtanteile bei den gewählten Potentialbedingungen und der aufgelockerten Deckschichtstruktur vor allem eine Beschleunigung der initialen Durchbruchprozesse des Chloridangriffes zu erwarten gewesen wäre. Der gefundene Effekt ist auf das nachgewiesene erhöhte Schichtdickenwachstum zurückzuführen (vgl. Kap. 4.1.4. Tab. 4 S. 49).

Heyn /139/ stellte ebenfalls bei Lochkorrosionsuntersuchungen an Fe-Cr-Legierungen im chloridhaltigen Boratpuffer bei 150 °C eine höhere Schutzwirkung der Oxidschichten mit steigendem Oxidschichtbildungspotential fest und postulierte einen direkten Zusammenhang mit der Schichtdicke. Auch er bestätigt das Nichtbestehen dieser Abhängigkeit vom Bildungspotential bei 250 °C.

Bekannt ist, daß bei beiden Temperaturen unter hoher anodischer Polarisation Schichten mit ähnlicher Dicke wachsen (Kap. 4.1.4. Tab. 4 S. 49). Es wird jedoch eine völlig unterschiedliche Angriffskinetik nachgewiesen. Deshalb kann dies als ein weiterer Hinweis für den Ablauf des Oxidschichtdurchbruches nach verschiedenen Mechanismen bei 150 °C und 250 °C gewertet werden.

4.3.3. Charakterisierung der lokalen Schadensform

Die durch Chlorideinwirkung geschädigten Stahloberflächen wurden licht- und rasterelektronenmikroskopisch begutachtet. Ergänzend erfolgte die Aufnahme von Querschliffbildern ausgewählter Löcher.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen zeichnet sich eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Schadensform ab.

Der Chloridangriff bei 150 °C führt zur Ausbildung einzelner runder, tiefer Löcher mit blankem Lochgrund (**Bild 27**). Das Verhältnis von geschädigter zu ungeschädigter Mantelfläche der Stahlrohrprobe ist gering.

Bei 250 °C findet der Chloridangriff großflächiger statt. Es werden ausgedehnte muldenförmige Löcher gebildet, die mit teilweise locker haftendem, voluminösem Korrosionsprodukt gefüllt bzw. bedeckt sind (**Bild 28**). Die Korrosionsprodukte sind gut auskristallisiert. AES- Untersuchungen ergaben, daß sich die lochbedeckende Schicht im Tiefenprofil in ihrer Zusammensetzung nicht von der Oxidschicht auf der ungeschädigten Stahloberfläche unterscheidet /140/.

Insgesamt ist das Verhältnis von geschädigter zu ungeschädigter Stahloberfläche etwa gleich.

Die unterschiedliche Bedeckung der korrosiven Löcher bei 150 °C und 250 °C korreliert mit dem von Heyn /139/ für Fe- Cr- Legierungen und von Wünsche /77/ für INCOLOY 800 mod nachgewiesenen beschleunigten Repassivierungsverhalten mit steigender Temperatur.

Die hier beschriebenen Schadensmorphologien sind temperaturspezifisch und unabhängig vom Oxidschichtbildungspotential. Eine eindeutige Aussage über eine Änderung des Schädigungsgrades durch Verminderung der Oxidschichtbildungszeit bzw. Erhöhung des Lochfraßpotentials ist aufgrund der Ungleichheit der Schadensverteilung auf den einzelnen Stahlproben nicht möglich.

Lin et al. /141/ stellten bei Untersuchungen am Stahl AISI 304 in 0,01 M Natriumchloridlösung im Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C die gleiche Temperaturabhängigkeit der lokalen Schadensform fest.

Bis 150 °C beobachteten sie einzelne tiefe Löcher bevorzugt in der Nähe von Einschlüssen. Ab 200 °C fanden sie schichtbedeckte flache Angriffsstellen. Begründet wird die Änderung der Lochmorphologie mit einer Modifizierung der Schutzeigenschaften der Oxidschicht auf rostfreien Stählen bei Temperaturerhöhung.

4.3.4. Mechanistische Aussagen zum chloridinduzierten Lochkorrosionsangriff

In den vorangegangenen Kapiteln wurde eindeutig eine Temperaturabhängigkeit der Kinetik der chloridinduzierten Lochkorrosion und der lokalen Schadensmorphologie nachgewiesen.

Über die Temperaturabhängigkeit der Chloridionenadsorption kann aufgrund der gewählten Versuchstechniken keine belegbare Aussage getroffen werden. Da die spezifische Adsorption der Anionen auf der Oxidschichtoberfläche mit dem Wirken stärkerer Bindungskräfte einhergeht, ist bei den gegebenen Untersuchungsbedingungen mit keinem wesentlichen Temperatureinfluß, u.a. einer Verschiebung des Adsorptions- Desorptions- Gleichgewichtes [70], zu rechnen.

Unter Zuhilfenahme der gewonnenen Erkenntnisse über die Heißwasseroxidschichtcharakteristiken (Kap. 4.1.5. S. 50) und einiger Literaturangaben (Kap. 2.2 S.17) kann aus den in diesem Kapitel (Kap. 4.3.) beschriebenen Untersuchungsergebnissen geschlußfolgert werden, daß bei 150 °C und bei 250 °C der Oxidschichtdurchbruch primär nach verschiedenen Mechanismen erfolgt. Dies soll im weiteren näher erläutert werden.

Bei 150 °C bilden sich am Korrosionspotential porenarme dünne Schichten auf der Oberfläche des Stahls X6CrNiTi18 10 aus, die einen Stofftransport stark hemmen. Bekannt ist, daß die schichtbildenden Oxide p- halbleitende Eigenschaften besitzen (Kap. 2.2. S. 20). Somit sind keine begünstigenden Bedingungen für einen Chloridionentransport durch die Schicht gegeben. Nur durch Auflösung der als Barriere wirkenden Oxidschicht kann ein Vordringen der Anionen zur Metallphasengrenze ermöglicht werden.

Bei Sprung in den kritischen Lochkorrosionspotentialbereich adsorbieren die Chloridionen an energetisch günstigen Oberflächenplätzen. Nach dem im Kap. 2.2. S. 18 beschriebenen Auflösungsmechanismus beginnt eine lokale Filmzersetzung, die durch die allgemeine Herauslösung chromhaltiger Schichtbestandteile bei gegebenem Potential noch unterstützt wird. Somit wird der dünne Oberflächenfilm sehr schnell überwunden.

Die einsetzende verstärkte Maghemitbildung kann den beschriebenen Auflösungsprozeß nicht bremsen, sondern lediglich örtlich begrenzen.

Haben die Chloridionen die innere Phasengrenze erreicht, bleibt das Verhältnis von Anoden- zu Katodenflächen gering, eine starke Triebkraft für eine beschleunigte Metallauflösung ist gegeben.

Die Ansammlung von Metallkationen im Loch verursacht aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung eine Aufkonzentrierung von Chloridionen in der Schädigungsstelle, die wiederum die Metallauflösung katalysieren. Somit wird ein anhaltend starkes Lochwachstum realisiert, das sich in dem erheblichen Abfall des Polarisationswiderstandes und in dem großen Anstieg der Stromdichte widerspiegelt.

Die weitgehend ungehemmte Ein- und Auswärtsdiffusion von Ionen durch den offenen Lochmund sowie die Nichtausbildung einer Repassivierungsschicht auf der inneren Lochoberfläche begünstigen zusätzlich das Lochwachstum.

Bei anodischen Oxidschichtbildungspotentialen wachsen dickere Maghemit-schichten auf der Stahloberfläche, die die lokale Filmauflösung erschweren. Die unter diesen Bedingungen beobachtete Abhängigkeit der Initial- von der Schichtbildungszeit (Kap. 4.3.2. S. 71) weist den direkten Zusammenhang zwischen Oxidschichtdicke und Zeit zur Überwindung dieser Schicht durch lokale Zersetzung nach.

Die bei 250 °C am Korrosionspotential wachsenden Oxidschichten sind dicker und wesentlich poröser als die bei 150 °C gebildeten. Möglichkeiten für eine Diffusion der Chloridionen durch das Porensystem der Schicht zur Metalloberfläche sind damit gegeben. Zusätzlich wird die Anionenwanderung durch die nachgewiesene n- Leitfähigkeit der schichtbildenden Oxide unterstützt (Kap. 2.2. S. 20). Die temperaturabhängige Erhöhung der Geschwindigkeit diffundierender Spezies läßt einen beschleunigten Chloridionentransport annehmen.

Die nach Potentialsprung verstärkt adsorbierten Chloridionen penetrieren großflächig durch die Schicht, so daß der Durchbruch nicht auf sehr eingegrenzte lokale Schwachstellen beschränkt bleibt. Die ablaufenden Schichtumwandlungsprozesse behindern die Anionenwanderung nicht.

Es bildet sich ein größeres Anoden- zu Katodenflächenverhältnis aus als bei 150 °C. Die rasche Formierung einer voluminösen und porösen Korrosionsproduktschicht im bzw. auf dem Loch behindert den Kationendurchtritt und den Ionenaustausch zwischen Loch- und Außenelektrolyt.

Metallauflösungsprozesse können deshalb im Vergleich zu 150 °C nur gehemmt ablaufen.

Da auch eine Chloridaufkonzentrierung im Loch wahrscheinlich nicht in dem Maße erfolgt wie bei 150 °C, findet nur ein eingeschränktes Lochwachstum statt, erkennbar an dem verminderten Stromdichteanstieg.

Das trotzdem bemerkbare steile Abfallen des Polarisationswiderstandes mit zunehmender Expositionszeit muß auf eine Ausdehnung der Schädigungsstelle in die Breite zurückgeführt werden. Dies ist denkbar, da die Chloridionen nicht verstärkt lokal "abgesaugt" werden, sondern ausreichend für die Initiierungsvorgänge zur Verfügung stehen.

Unter anodischen Potentialbedingungen werden höhere Schichtdicken erreicht und somit die Diffusionswege verlängert. Die damit verbundene Verlängerung der Oxidschichtdurchbruchzeit ist jedoch aufgrund der temperaturbedingten hohen Diffusionsgeschwindigkeit der Chloridionen offenbar so gering, daß sie mit der angewandten Methode der stationären Polarisationswiderstandsbestimmung nicht erfaßbar war.

Die hier geführte Argumentation begründet die gefundenen Erkenntnisse zur Lochfraßkinetik, wobei an dieser Stelle noch einmal auf die begrenzte Aussagefähigkeit der vorrangig gewählten Untersuchungsmethode hingewiesen werden muß.

Der in der vorliegenden Arbeit beschriebene Wandel des Oxidschichtdurchbruchmechanismus von einem Auflösungs- zu einem Ionenpenetrationsprozeß bei Übergang zu höherer Temperatur würde den von Bogaerts et al. /79/ experimentell ermittelten Anstieg der Chloridionenkonzentration in der oxidischen Deckschicht mit zunehmender Expositionstemperatur erklären.

Berücksichtigt werden muß jedoch, daß die Dominanz eines Mechanismus den Ablauf des anderen nicht ausschließt.

4.4. Einfluß des Sulfates auf die chloridinduzierte Lochkorrosion

4.4.1 Einfluß des Sulfates auf die Lage kritischer Durchbruchpotentialbereiche

Zur Untersuchung des Einflusses von Sulfationen auf die Lage kritischer Durchbruchpotentialbereiche wurden am Stahl X6CrNiTi18 10 Stromdichte-Potential- Abhängigkeiten im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer mit 0,01 M Natriumchloridzusatz (Elektrolyt gemäß Kap. 4.3.) unter Zugabe verschiedener Sulfatkonzentrationen aufgenommen.

Die erhaltenen Kurvenverläufe bei 150 °C und 250 °C sind zusammen mit den im nur chloridhaltigen (Kurve a) und nur sulfathaltigen (Kurve e) Puffer gemessenen Stromdichte-Potential- Kurven in **Bild 29** und **Bild 30** dargestellt.

Bei einem Chlorid- zu Sulfationenkonzentrationsverhältnis von 10 : 1 (0,01 M Cl⁻ : 0,001 M SO₄²⁻; Kurve b) wird sowohl bei 150 °C als auch bei 250 °C eine deutliche Verschiebung des Durchbruchpotentialbereiches in positive Richtung beobachtet, d.h., Sulfat inhibiert bei beiden Temperaturen die Initiierung des lokalen Korrosionsprozesses.

Erhöht man die Sulfationenkonzentration um eine Größenordnung (0,01 M Cl⁻ : 0,01 M SO₄²⁻ = 1 : 1; Kurve c), erfolgt der Oxidschichtdurchbruch bei beiden Temperaturen bei noch positiveren Potentialen im Bereich der Sauerstoffentwicklung. Der Stromanstieg wird wahrscheinlich einerseits durch die Metallauflösung und andererseits auch durch die Sauerstoffbildung verursacht.

Eine weitere Erhöhung der Sulfationenkonzentration (Zusammenfassung der Anionenzusätze aus Kap. 4.2. und 4.3.; 0,01 M Cl⁻ : 0,1 M SO₄²⁻ = 1 : 10; Kurve d), bewirkt bei 150 °C und auch bei 250 °C eine vollkommene Verhinderung des chloridinduzierten lokalen Korrosionsangriffes.

Die inhibierende Wirkung von Sulfat wird durch die Positivierung des kritischen Durchbruchpotentialbereiches mit steigender Sulfationenkonzentration bei gleicher Chloridionenkonzentration bestätigt.

Das Erreichen einer vollständigen Unterdrückung der Lochkorrosion am Stahl X6CrNiTi18 10 bei einem Chlorid- zu Sulfationenverhältnis von 1 : 10 stimmt mit den Erkenntnissen aus früheren Untersuchungen im ungepufferten Heißwasserelektrolyten /93/104/ überein.

Wie in Kap. 4.2.1. S. 55 beschrieben, wird im sulfathaltigen Heißwasserelektrolyten die Kinetik anodischer Prozesse gehemmt. Dies drückt sich insbesondere bei 250 °C in einer starken Erniedrigung der Maximalstromdichte des Chrom(III)-oxid/ Chromat-Überganges aus (**Bild 30** Kurve e).

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid- und Sulfationen im Elektrolyten tritt der Stromdichtepic jedoch wieder auf (**Bild 30** Kurven b- d), woraus geschlossen werden kann, daß unter Chlorideinwirkung die sulfatbedingte Hemmung der Kinetik der anodischen Prozesse nicht besteht.

Wie aus den Stromdichte- Potential- Abhängigkeiten allgemein ersichtlich ist, wird bei den untersuchten Chlorid- zu Sulfationenkonzentrationsverhältnissen ein mit der Herauslösung der chromhaltigen Bestandteile aus der Oxidschicht einhergehender sofortiger Schichtdurchbruch verhindert. Dies kann seine Ursache nur in einer Behinderung der Chloridionenadsorption auf der Oxidoberfläche und/ oder in einer Hemmung des eigentlichen Oxidschichtdurchbruches (evtl. durch eine sulfatbedingte Schichtmodifizierung) haben.

Nähere Aufschlüsse dazu sollen die weiteren Untersuchungen geben.

4.4.2. Oxidschichtcharakteristik im chlorid- und sulfathaltigen Elektrolyten

Es galt zunächst die Frage zu klären, ob Chloridionen beeinflussend auf die durch Sulfationen hervorgerufene Modifizierung der Heißwasseroxidschichteigenschaften wirken.

Dazu wurde eine Stahlprobe bei 250 °C am Korrosionspotential (vgl. Kap. 4.2.4. S. 62: Sulfateffekt besonders deutlich) im 0,03 M Borsäure/ Borat-Puffer mit 0,1 M Sulfat- und 0,01 M Chloridzusatz (Elektrolytzusätze aus Kap. 4.2. und Kap. 4.3.) exponiert und impedanzspektroskopisch ausgemessen.

In **Tab. 9** sind die während der Oxidschichtbildung ermittelten Porenwiderstände zusammengefaßt und den in den chloridfreien Elektrolyten bestimmten Werten gegenübergestellt.

Tab. 9 Porenwiderstände bei Auslagerung von X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/ Boratpuffer ($\text{pH} \approx 8$) mit 0,01 M NaCl- und 0,1 M Na_2SO_4 -Zusatz am Korrosionspotential bei 250 °C im Vergleich zu den in chloridfreien Elektrolyten ermittelten Werten (und Elektrolytwiderstände)

R_{Pore} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	0,3 M B/B	0,3 M B/B +0,1 M SO_4^{2-}	0,03 M B/B +0,01 M Cl^- +0,1 M SO_4^{2-}
U_{Korr} 1h	0,005	0,090	0,010
U_{Korr} 20h	0,015	0,310	0,034
U_{Korr} $\approx 40\text{h}$	0,015	0,500	0,045
(R_{Elyt} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$))	(0,05)	(0,02)	(0,035)

Trotz der wesentlich veränderten Zusammensetzung liegt der Elektrolytwiderstand der chloridhaltigen Lösung in der Größenordnung der Werte der anderen Elektrolyte. Damit ist für die Porenwiderstände eine formale Vergleichbarkeit und Schlußfolgerung hinsichtlich der Deckschichtporosität gegeben.

Es ist eindeutig erkennbar, daß die Porenwiderstände im Boratpuffer mit Chlorid- und Sulfatzusatz nicht dermaßen erhöht sind wie im chloridfreien Puffer mit Sulfatzusatz, sondern sich eher den im zusatzfreien Grundelektrolyten erfaßten Werten annähern. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß die durch die Sulfationen bewirkte Verminderung der Oxidschichtporosität bei gleichzeitiger Chloridanwesenheit stark eingeschränkt wird.

Die in Abhängigkeit von der Expositionszeit im chlorid- und sulfathaltigen Elektrolyten ermittelten Polarisationswiderstände sind in **Bild 31** im Vergleich zu den im zusatzfreien und im sulfathaltigen Boratpuffer erhaltenen Werten dargestellt.

Bei gleichzeitiger Chlorid- und Sulfateinwirkung wird in den ersten 20 h der Auslagerung die durch den Sulfatzusatz hervorgerufene Erhöhung des Polarisationswiderstandes nicht beobachtet. Erst nach längerer Expositionszeit zeichnet sich eine Annäherung des Widerstandswertes an den im chloridfreien Sulfatelektrolyten ermittelten Verlauf ab.

Um dieses Verhalten besser verstehen zu können, wurde die Probenoberfläche nach der Auslagerung rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Ein Vergleich der Morphologien der im zusatzfreien, sulfathaltigen und sulfat- und chloridhaltigen Boratpuffer gewachsenen Oxidschichten (**Bild 32**) zeigt, daß bei Chlorid/ Sulfat- Wechselwirkung der Übergang zur Ausbildung feinkristalliner Schichten nicht so stark ausgeprägt ist wie bei alleiniger Sulfatanwesenheit. Es sind nur einzelne unregelmäßig verteilte Kristalle erkennbar, die auf einem rauhen und porösen Untergrund aufliegen.

Kristallgröße und -anzahl sind jedoch deutlich geringer als im reinen Puffer.

Insgesamt leitet sich aus den hier beschriebenen Beobachtungen ab, daß bei Anwesenheit von Chloridionen in der Lösung die durch Sulfationen hervorgerufene Oxidschichtmodifizierung, die eine verminderte Porosität der Deckschicht und somit eine erhöhte Massentransporthemmung durch die Schicht bewirkt (Kap. 4.2.4. S. 62), nicht in dem Maße erfolgt wie in der chloridfreien Lösung.

Diese Feststellung begründet auch die verminderte Hemmung der Kinetik anodischer Prozesse bei Chlorid/ Sulfat- Wechselwirkung, die in Kap. 4.4.1. S. 79 nachgewiesen wurde.

Offenbar liegt auch unter freien Korrosionspotentialbedingungen eine Konkurrenzadsorption von Chlorid- und Sulfationen an der Elektrodenoberfläche vor, wobei aufgrund der stärkeren Adsorbierbarkeit der Chloridionen die Sulfationen aus dem Phasengrenzbereich verdrängt werden und sie somit weniger wirksam in die Oxidschichtbildungsprozesse eingreifen können.

4.4.3. Einfluß des Sulfates auf die Lochkorrosionskinetik

Nähere Informationen über die Beeinflussung der Kinetik der Initial- und Wachstumsprozesse der Lochkorrosion durch Sulfationen sollten ausgewählte Untersuchungen bei 150 °C und 250 °C geben.

Um signifikante Effekte zu erzielen, wurde ein Chlorid- zu Sulfationenkonzentrationsverhältnis von 10 : 1 (0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer mit 0,01 M Chlorid- und 0,001 M Sulfatzusatz) gewählt, da unter Berücksichtigung der aufgenommenen Stromdichte- Potential- Abhängigkeiten (**Bild 29/ 30** Kurve b- d) bei dieser Elektrolytzusammensetzung die höchste Empfindlichkeit für die zu untersuchenden Prozesse zu erwarten war.

Nach einer zwanzigstündigen Oxidschichtbildung am Korrosionspotential im sulfathaltigen Boratpuffer wurde Natriumchlorid dosiert und zu einem anodischen Potential ($U_{\text{anod}} = 0,1 \text{ V}$) im Durchbruchpotentialbereich gesprungen.

Die während dieses Experimentes bei 150 °C verfolgten Polarisationswiderstände sind in **Bild 33** graphisch dargestellt.

Nach Vorexposition im sulfathaltigen Elektrolyten (Kurve (B/B+0,001 M SO_4^{2-}) +0,01 M Cl^-) tritt offensichtlich eine starke Hemmung sowohl der Lochfraß-initiierung als auch des Lochwachstums ein.

Trotz Chloriddosierung folgt nach dem Potentialsprung der Polarisationswiderstand zunächst dem im Grundelektrolyten erhaltenen Verlauf (Kurve B/B). Nach dem Herauslösen chromhaltiger Deckschichtbestandteile, angezeigt durch das Widerstandsminimum nach einer Stunde, steigt der Widerstandswert erneut an und deutet damit die Dominanz der Schichtneubildung an. Da der Anstieg jedoch nicht sehr hoch ist, kann geschlußfolgert werden, daß die Maghemitbildung von sehr begrenzt auftretenden örtlichen Schichtauflösungsprozessen überlagert ist, d.h. eine Konkurrenz zwischen lokalen Schichtdurchbrüchen und Schichtneubildung auftritt. Dies ist denkbar, wenn nur eine geringe Anzahl von Chloridionen oberflächlich adsorbiert wird.

Die anschließende Abnahme des Polarisationswiderstandes ist auch nach längeren Expositionszeiten vergleichsweise geringfügig und weist damit auf ein vermindertes Lochwachstum hin.

Bestätigt wird diese Schlußfolgerung auch bei Betrachtung einer Stromdichte-Zeit- Kurve nach dem Potentialsprung (**Bild 35** Kurve b).

Entgegen einem spontanen steilen Stromanstieg, wie er in sulfatfreier Chloridlösung beobachtet wird (Kurve a), erkennt man eine Verzögerung des einen erfolgten Oxidschichtdurchbruch anzeigenden Einsetzens des Stromdichteanstieges und darüber hinaus auch eine Verringerung der Metallauflösungsstromdichte während der Lochwachstumsphase.

In **Bild 34** sind die Polarisationswiderstandsänderungen in Abhängigkeit von der Expositionszeit bei 250 °C unter Chlorid/ Sulfat- Wechselwirkung dargestellt.

Nach Oxidschichtbildung im 0,03 M Boratpuffer mit Sulfatzusatz, Chloriddosierung und Potentialsprung (Kurve (B/B+0,001 M SO_4^{2-})+0,01 M Cl^-) vermindert sich der Polarisationswiderstand innerhalb der ersten Stunde in ähnlicher Weise wie in sulfatfreier Chloridlösung (Kurve B/B+0,01 M Cl^-). Unter Berücksichtigung der begrenzten Aussagefähigkeit dieser Untersuchungsmethode ist deshalb eine nur geringe Beeinflussung der Kinetik der Initialprozesse zu schlußfolgern. Im weiteren jedoch weichen die Polarisationswiderstände stark vom ursprünglichen Verlauf ab. Die vergleichsweise geringe Absenkung des Polarisationswiderstandes bei zunehmender Expositionszeit deutet wie bei 150 °C ein sehr eingeschränktes Lochwachstum an.

Bei Hinzuziehung einer Stromdichte- Zeit- Kurve (**Bild 35** Kurve d) zeigt sich, daß unter den gegebenen Bedingungen der Potentialsprung (ähnlich wie in sulfatfreier Chloridlösung Kurve c) zunächst das Auftreten eines Stromdichtepeaks zur Folge hat, der, wie schon diskutiert (Kap. 4.3.2. S. 69), vornehmlich auf Umladungsprozesse zurückzuführen ist. Im weiteren fällt die meßbare Stromdichte auf einen sehr geringen Wert ab und bleibt kontinuierlich niedrig. Der Zeitpunkt des erfolgten Oxidschichtdurchbruches ist demzufolge nicht erkennbar. Die anhaltend niedrige Stromdichte weist auf eine sehr starke Hemmung des Lochwachstums hin.

Untersuchungen zur Lochkorrosionskinetik unter Sulfateinfluß sind in dieser Arbeit nur in sehr begrenztem Umfang unter ausgewählten Bedingungen ausgeführt worden. Eine Fortführung und Erweiterung dieser Untersuchungen zur Gewinnung detaillierterer Informationen wird an dieser Stelle empfohlen.

4.4.4. Sulfateinfluß auf die lokale Schadensform

Die mikroskopische Begutachtung der unter Chlorid- und Sulfateinwirkung geschädigten Stahloberflächen ergab, daß die in sulfatfreien Chloridlösungen gefundene grundlegende Temperaturabhängigkeit der Schadensmorphologie (Kap. 4.3.3. S. 73) auch bei Anwesenheit von Sulfationen in der Lösung bestehenbleibt.

Schon durch einen geringen Sulfationenzusatz (0,001 M Sulfat) zum chloridhaltigen Boratpuffer wird jedoch besonders bei 250 °C die flächenmäßige Ausdehnung des Chloridangriffes stark reduziert.

Aus einem Vergleich der Querschliffe von Löchern, die bei 150 °C und 250 °C unter Chlorid/ Sulfat- Wechselwirkung erzeugt wurden (**Bild 36**), mit den Querschliffen der in sulfatfreien Elektrolyten gebildeten Löcher (**Bild 27/ 28**) leitet sich ab, daß Sulfationen neben einer Verminderung der flächenmäßigen Ausdehnung vor allem eine Abnahme der Lochausbreitung in die Tiefe bewirken.

Damit wird insgesamt das in Kap. 4.4.3. geschlußfolgerte eingeschränkte Lochwachstum unter Sulfateinfluß bestätigt.

4.4.5. Diskussion zur Inhibitorwirkung des Sulfates auf die chloridinduzierte Lochkorrosion

Mit der Aufnahme von Stromdichte- Potential- Kurven konnte eindeutig die Inhibitorwirkung des Sulfates auf die Initiierung des Lochkorrosionsprozesses bei 150 °C und 250 °C nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen zur Oxidschichtcharakteristik im chlorid- und sulfathaltigen Elektrolyten (Kap. 4.4.2. S. 86) ergaben, daß die sulfatbedingte Schichtmodifizierung (Übergang vom Wachstum grobkristalliner zur Ausbildung feinkristalliner Schichten bei 0,1 M Sulfat) bei gleichzeitiger Chlorideinwirkung (0,01 M Chlorid) vermindert ist.

Unter Berücksichtigung der in Kap. 4.2.4. S. 62 abgeleiteten Vorstellungen zur Beteiligung der Sulfationen am Schichtaufbau (Sulfat als Keimbildner für die aufwachsenden Oxidkristalle) kann davon ausgegangen werden, daß eine Senkung der Sulfationenkonzentration ebenfalls eine geringere Schichtmodifizierung bedingt. Wird weniger Sulfat in die Schicht eingebaut, ist auch die Ausbildung einer kationenselektiven äußeren Schichtlage nach Brooks et al. /94/ nicht wahrscheinlich.

Daraus resultiert, daß unter den gegebenen Elektrolytbedingungen (Boratpuffer+ 0,01 M Chlorid+ 0,001/ 0,01/ 0,1 M Sulfat) eine signifikante Behinderung des Eindringens von Chloridionen in die Oxidschicht aufgrund eines durch Sulfationen bewirkten veränderten Schichtaufbaus nicht gegeben ist.

Dieser Umstand ist besonders für den bei 250 °C vornehmlich nach einem Penetrationsmechanismus ablaufenden Oxidschichtdurchbruch (vgl. Kap. 4.3.4 S. 76) bedeutsam. Eine Beeinflussung der Chloridionenwanderung innerhalb des Porensystems der Oxidschicht durch gleichzeitig penetrierende Sulfationen ist vermutlich nur gering, da Sulfationen aufgrund ihres relativ großen Ionenradius ($r = 0,52 \text{ nm}$ /66/) nur in größere Poren eindringen können. Eine eindeutige Aussage dazu würde jedoch die Kenntnis der Porenverteilung in der Schicht voraussetzen.

Auch für den bei 150 °C vorrangig stattfindenden lokalen Filmzersetzungsprozeß (vgl. Kap. 4.3.4 S. 75), der durch die Ausbildung eines Metall/ Chlorid-Übergangskomplexes auf der Filmoberfläche initiiert wird, ist keine Sulfat-

beeinflussung zu erwarten, da eine Neigung des Sulfates zur Komplexbildung nicht bekannt ist.

Eine im untersuchten Chlorid/ Sulfat- Konzentrationsbereich auftretende Inhibierung der Lochfraßinitiierung bei 150 °C und 250 °C, wie sie in den Stromdichte- Potential- Kurven durch Verschiebung des Durchbruchspotentialbereiches in positive Richtung nachgewiesen wurde, ist demzufolge primär auf eine Hemmung der Chloridionenadsorption durch die Sulfationen zurückzuführen.

Aufgrund einer Konkurrenzadsorption von Chlorid- und Sulfationen auf der Oxidfilmoberfläche ist die Konzentration spezifisch adsorbierter Chloridionen an energetisch günstigen Oberflächenstellen bei Erreichen des für die sulfatfreie Chloridlösung kritischen Potentialbereiches gering. Erst bei höheren Potentialen kann durch stärker wirkende Anziehungskräfte eine notwendige Grenzkonzentration der Chloridionen erreicht werden, die zu einer wirksamen lokalen Oxidschichtauflösung bzw. Anionenpenetration führt.

Eine Erhöhung der Sulfationenkonzentration bedingt demzufolge eine Positivierung des Potentialwertes, bei dem Chloridionen in ausreichender Menge adsorbieren können.

Eine auch bei hohen anodischen Potentialen anhaltende Begrenzung der Chloridionenadsorption auf unterkritische Konzentrationen wird vermutlich durch im Überschuß vorhandene Sulfationen, die in mehreren Lagen auf der Oxidschichtoberfläche angelagert sind (dies ist möglich, da die Bindung nur elektrostatisch erfolgt) und deren Verdrängung durch Chloridionen somit erschwert ist, erreicht.

Bei der Interpretation der bei sehr hohen Sulfatkonzentrationen aufgenommenen Stromdichte- Potential- Kurven (**Bild 29/ 30** Kurve d), in deren Verlauf sich kein chloridbedingter Stromdichteanstieg abzeichnete, muß zusätzlich das experimentell nachgewiesene verminderte Lochwachstum bei Sulfatanwesenheit (vgl. Kap. 4.4.3./ 4.4.4.) berücksichtigt werden. Bei sehr hohen Sulfatkonzentrationen kann ein Lochwachstum offenbar so stark unterdrückt werden, daß kein signifikanter Metallauflösungsstrom meßbar ist.

Die Untersuchungen zur Lochfraßkinetik lieferten ein differenzierteres Bild zur Beeinflussung der lokalen Korrosionsprozesse durch Sulfationen bei 150 °C und 250 °C.

Erfolgte die Schichtbildung bei 150 °C am Korrosionspotential im sulfathaltigen Boratpuffer, konnte nach Chloriddosierung und Potentialsprung eine deutliche Hemmung sowohl der Initial- als auch der Wachstumsphase des Lochkorrosionsprozesses nachgewiesen werden.

Die Inhibierung der Initialphase kann nur damit erklärt werden, daß innerhalb der 20 h Vorexpositionszeit Sulfationen in großer Anzahl auf der Oxidoberfläche adsorbieren und diese erst allmählich durch die dosierten Chloridionen mit zunehmender Schichtneubildung von einigen Oberflächenplätzen verdrängt werden. Ist dies gelungen, steht möglicherweise auch nur eine geringe Anzahl von Chloridionen zur lokalen Schichtausdünnung zur Verfügung, so daß eine Konkurrenz von lokaler Auflösung und Ausheilung der Deckschicht durch Maghemitbildung denkbar ist, bis nach längeren Expositionszeiten Chloridionen in größerer Konzentration einwirken können.

Unter analogen Bedingungen wie bei 150 °C ergab sich bei 250 °C, daß die Initialprozesse durch die in geringer Konzentration vorhandenen Sulfationen nicht signifikant beeinflußt werden. Die vergleichsweise geringe sulfatbedingte Inhibierung vor allem der Chloridionenadsorption kann verschiedene Ursachen haben.

Zunächst ist anzunehmen, daß aufgrund der größeren Rauigkeit des Oxidfilmes die zur Sulfationenadsorption zur Verfügung stehende Oberfläche sehr ausgedehnt ist, so daß die Anzahl adsorbierter Sulfationen pro Flächeneinheit geringer ist als auf der bei 150 °C erzeugten glatteren Oxidfilmoberfläche.

Weiterhin muß eine mögliche stärkere Verschiebung des Adsorptions-Desorptions- Gleichgewichtes der elektrostatisch gebundenen Sulfationen zur Desorption bei höherer Temperatur in Betracht gezogen werden /70/.

Die bei 150 °C und bei 250 °C gefundene starke Inhibierung des Lochwachstums korreliert mit den in der Literatur angegebenen Erkenntnissen von Pistorius und Burstein /96/ sowie Herbsleb und Engell /65/ (Kap. 2.2.1. S. 25), die bei Raumtemperatur die Ausbildung einer stark diffusionshemmenden Sulfatsalzdeckschicht auf der Lochoberfläche für eine verminderte Lochausbreitung verantwortlich machen und dies auch experimentell bestätigten. Bei Übertragung dieser Salzfilmtheorie auf Heißwasserbedingungen sind jedoch eine erhöhte Löslichkeit des Salzfilmes und Dehydratationseffekte zu berücksichtigen.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Heißwasseroxidschichten, die auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im entlüfteten schwach alkalischen Elektrolyten im Temperaturbereich von 150 °C bis 250 °C unter Korrosions- und anodischen Potentialbedingungen gebildet wurden, charakterisiert und die Prozesse des Schichtwachstums diskutiert. Ausgehend von Untersuchungen zum chlorid-induzierten Lochkorrosionsangriff wurden Aussagen zu temperaturabhängigen Oxidschichtdurchbruchsmechanismen abgeleitet.

Aufbauend auf Erkenntnissen aus diesen Untersuchungen konnte ein Einfluß von Sulfationen auf Heißwasseroxidschichtbildungs- und Lochkorrosionsprozesse nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Arbeit sollen zur Aufklärung des Wirkmechanismus des Sulfates zur Inhibition der Initialprozesse der Lochkorrosion unter Heißwasserbedingungen beitragen.

Elektrochemische Untersuchungen während der Auslagerung im Grundelektrolyten (Borsäure/ Borat- Puffer, $\text{pH}^{25^\circ\text{C}} = 8,4$) und die anschließende Oberflächenanalyse der Stahlproben ergaben, daß am Korrosionspotential eine starke Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Kennwerte des Elektrodensystems Stahl/ Oxid/ Elektrolyt besteht, die auf eine Wandlung von Morphologie und Zusammensetzung der auf der Stahloberfläche im interessierenden Temperaturbereich aufwachsenden Oxidschichten zurückzuführen ist.

Bei 150 °C werden sehr dünne, feinkristalline und wenig poröse oxidische Deckschichten (Maghemit/ Chrom(III)- oxid, (Nickel(II)- oxid)) gebildet. Sie wirken stark diffusionshemmend und bieten nur wenig Möglichkeiten für einen Ladungsdurchtritt an der Metallphasengrenze, wie aus den ermittelten hohen Polarisationswiderständen und geringen Doppelschichtkapazitäten zu schlußfolgern ist.

Eine Auslagerung der Stahlproben bei 250 °C führt zur Ausbildung dickerer, grobkristallinerer und wesentlich poröserer Oxidschichten (Magnetit/ Fe- Cr- Ni- Spinelle) als bei 150 °C. Vergleichsweise kleine Polarisationswiderstände weisen auf eine geringe Hemmung des Massentransportes durch die Schicht hin.

Aufgrund der aufgelockerten Schichtstruktur und der guten Elektronenleitfähigkeit des Magnetits ist die für einen Ladungsdurchtritt zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche sehr ausgedehnt, wie die vergleichsweise hohen Doppelschichtkapazitätswerte zeigen.

Bei 200 °C wachsen auf der Stahloberfläche Oxidschichten, die in ihrer Charakteristik den Übergang zwischen den für 150 °C und 250 °C beschriebenen Deckschichteigenschaften darstellen.

Unter anodischen Potentialbedingungen im Bereich des Chrom(III)-oxid/Chromat-Überganges besteht die am Korrosionspotential gefundene deutliche Temperaturabhängigkeit der Oxidschichteigenschaften nicht. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich werden chromärmere, grobkristallinere, dickere Schichten als am Korrosionspotential gebildet. Daraus resultiert auch eine Annäherung der bei 150 °C, 200 °C und 250 °C ermittelten elektrochemischen Kennwerte.

Unter Berücksichtigung der erhaltenen Untersuchungsergebnisse und der in der Literatur angegebenen Erkenntnisse zur Oxidschichtbildung unter Heißwasserbedingungen wurden zusammenhängende Vorstellungen zum temperatur- und potentialabhängigen Schichtwachstum abgeleitet. Dabei erfolgte die Diskussion der Wachstumsprozesse vornehmlich auf Grundlage des Porendiffusionsmodelles. Aber auch andere Mechanismen, die einen Transport über die feste Oxidphase beschreiben (Festzustandsdiffusion, Defektstellenmechanismus), wurden in Betracht gezogen.

Motiviert durch die Fragestellung, ob Sulfationen eine Modifizierung der Heißwasseroxidschichten in der Weise bewirken können, daß daraus letztendlich die Möglichkeit einer Inhibierung des Chloridionendurchbruches durch die Oxidschicht, der die Lochkorrosion einleitet, resultiert, wurde in einem weiteren Schritt der Einfluß von Sulfationen auf die Oxidschichtcharakteristiken bei 150 °C und 250 °C untersucht.

Bei gegebener 0,1 M Sulfatkonzentration zeigte sich, daß das Sulfat in die äußeren Deckschichtbereiche eingebaut wird und die Morphologie der Schichtlagen dahingehend verändert, daß ein Übergang vom Wachstum grobkristalliner und poröser Schichten zur Bildung feinkristalliner stattfindet.

Dieser Effekt ist bei 250 °C besonders deutlich.

Es wird angenommen, daß das Sulfat als Keimbildner für die durch Lösungs-Fällungs- Mechanismus aufwachsenden äußeren Oxidschichten wirkt.

Demzufolge müßte eine Verminderung der Sulfationenkonzentration eine Verringerung der Schichtmodifizierung zur Folge haben, während bei starker Erhöhung dieser Ionenkonzentration die Ausbildung einer geschlossenen Sulfatsalzdeckschicht denkbar wäre.

Massentransportprozesse durch die in 0,1 M Sulfatlösung aufwachsenden feinkristallinen Oxidschichten laufen (bei 250 °C) aufgrund der verminderten Schichtporosität erkennbar stärker gehemmt ab als im sulfatfreien Elektrolyten. Folglich ist auch die Möglichkeit der Hemmung eines durch Chloridionenpenetration erfolgenden Oxidschichtdurchbruches bei ausreichender Sulfationenkonzentration gegeben.

Eine weitere direkte Untersuchung der Sulfatinhibitionswirkung auf die Lochkorrosion setzte zunächst Kenntnisse zum unbeeinflussten lokalen Korrosionsprozeß unter Heißwasserbedingungen voraus.

Durch Aufnahme von Stromdichte- Potential- Kurven im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer mit 0,01 M Chloridzusatz bei 150 °C und 250 °C wurden kritische Durchbruchpotentialbereiche im Chrom(III)- oxid/ Chromat- Übergangsbereich bestimmt.

Informationen zur Lochfraßkinetik konnten aus der Ermittlung von Polarisationswiderständen und Stromdichte- Verläufen in Abhängigkeit von der Expositionszeit unter kritischen Bedingungen gewonnen werden.

Es wurde eindeutig eine Temperaturabhängigkeit der Kinetik der chlorid-induzierten Lochkorrosion gefunden.

Unter sonst gleichen Bedingungen (Oxidschichtvorbildung am Korrosionspotential, Chloriddosierung und Sprung zum kritischen Lochkorrosionspotentialbereich) ist die Initialzeit der Lochkorrosion bei 150 °C kürzer als bei 250 °C. Außerdem ist bei 150 °C ein weitaus stärkerer Metallauflösungsstrom, der ein Maß für das Lochwachstum ist, als bei 250 °C zu beobachten.

Initial- und Wachstumsprozesse der Lochkorrosion laufen bei 150 °C nach Verschiebung des Potentials zur Oxidschichtvorbildung in den anodischen Bereich (Chrom(III)-oxid/ Chromat-Übergang) stärker gehemmt ab als nach Oxidschichtbildung am Korrosionspotential.

Bei 250 °C besteht diese deutliche Abhängigkeit vom Oxidschichtbildungspotential nicht.

Die Untersuchung der durch Chlorideinwirkung geschädigten Stahloberflächen ergab ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit der lokalen Schadensmorphologie.

Bei 150 °C führt der Chloridangriff zur Formung einzelner tiefer Löcher mit blankem Lochgrund, während bei 250 °C ausgedehnte muldenförmige Löcher, die mit Korrosionsprodukt gefüllt und bedeckt sind, gebildet werden.

Ausgehend von diesen Untersuchungsergebnissen und unter Zuhilfenahme der gewonnenen Erkenntnisse zur Heißwasseroxidschichtcharakteristik und einiger Literaturangaben bezüglich der Möglichkeiten für das Vordringen von Chloridionen zur Metalloberfläche wurde geschlußfolgert, daß der Oxidschichtdurchbruch bei 150 °C und bei 250 °C primär nach verschiedenen Mechanismen abläuft.

Die sich am Korrosionspotential bei 150 °C ausbildenden porenarmen dünnen Oxidschichten werden wahrscheinlich von den Chloridionen vornehmlich durch lokale Auflösungsprozesse überwunden. Unter anodischen Bildungspotentialbedingungen wachsen Oxidschichten mit größerer Dicke, wodurch der lokale Filmzersetzungsprozeß und damit die Initialzeit des Lochkorrosionsvorganges verlängert wird.

Bei 250 °C bilden sich am Korrosionspotential auf der Stahloberfläche wesentlich porösere Deckschichten aus als bei 150 °C, wodurch Möglichkeiten für eine Chloridionenpenetration durch das Porensystem der Schicht zur Metallphasengrenze gegeben sind. Eine mit einer Verschiebung des Oxidschichtbildungspotentials zu hohen anodischen Werten verbundene Erhöhung der Oxidschichtdicke wirkt sich aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit der Chloridionen nicht signifikant auf die Oxidschichtdurchbruchzeit aus.

Während die bei 150 °C stattfindende Filmzersetzung auf lokale Schwachstellen des Oxidfilmes begrenzt bleibt, kann die Chloridionenpenetration großflächig erfolgen.

Unter Berücksichtigung dieser durch den Mechanismus bedingten unterschiedlichen flächenmäßigen Ausdehnung des Oxidschichtdurchbruches bei 150 °C und 250 °C und des temperaturabhängigen Repassivierungsverhaltens (Lit.: mit steigender Temperatur erfolgt eine beschleunigte Repassivierung), die beide für das weitere Lochwachstum von Bedeutung sind, können auch die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Schadensmorphologien erklärt werden.

In einem letzten Schritt wurde direkt der Einfluß des Sulfates auf die chlorid-induzierte Lochkorrosion näher untersucht.

Die sowohl bei 150 °C als auch bei 250 °C beobachtete zunehmende Verschiebung des Durchbruchpotentialbereiches in den Stromdichte- Potential- Kurven in positive Richtung mit steigender Sulfatkonzentration im Elektrolyten (0,001/ 0,01/ 0,1 M Sulfat) bei gleicher Chloridkonzentration (0,01 M Chlorid) war ein eindeutiger Nachweis dafür, daß das Sulfat die Initiierung der Lochkorrosion inhibiert.

Untersuchungen zur Oxidschichtcharakteristik im chlorid- und sulfathaltigen Elektrolyten zeigten, daß die durch Sulfationen hervorgerufene Schichtmodifizierung (Übergang vom Wachstum grobkristalliner zur Bildung feinkristalliner Schichten) bei gleichzeitiger Chlorideinwirkung deutlich vermindert ist. Damit ist die zuvor geschlußfolgerte Möglichkeit der Hemmung einer Chloridionenpenetration durch die Oxidschicht zur Metallphasengrenze aufgrund einer sulfatbedingten Verringerung der Oxidschichtporosität im gewählten Chlorid- und Sulfatkonzentrationsbereich (0,01 M Chlorid+ 0,001/ 0,01/ 0,1 M Sulfat) nicht gegeben. Erst bei höheren Sulfat- bzw. niedrigeren Chloridkonzentrationen kann mit einem derartigen Effekt gerechnet werden.

Da auch eine Beeinflussung der Chloridionenwanderung in den Poren durch gleichzeitig penetrierende Sulfationen wahrscheinlich nur gering ist, ist insgesamt eine Hemmung des bei 250 °C primär nach einem Penetrationsmechanismus ablaufenden Oxidschichtdurchbruches nicht anzunehmen.

Auch für den bei 150 °C in chloridhaltiger Lösung stattfindenden lokalen Oxidauflösungsprozeß zur Überwindung der Deckschicht ist keine Sulfatbeeinflussung zu erwarten.

Demzufolge ist die durch Sulfationen bewirkte Inhibierung der Lochkorrosionsinitiierung bei 150 °C und 250 °C unter den gegebenen Elektrolytbedingungen vornehmlich auf eine Hemmung der Chloridionenadsorption auf der Oxidoberfläche aufgrund einer Konkurrenzadsorption von Chlorid- und Sulfationen zurückzuführen.

Ergänzend wurden ausgewählte Untersuchungen zur Lochfraßkinetik bei niedriger Sulfatkonzentration ausgeführt, in deren Ergebnissen sich ein Temperatureffekt bei der Inhibierung der Lochfraßinitiierung abzeichnete (bei 150 °C stärkere Hemmung als bei 250 °C), der mit einer verminderten Konzentration adsorbierter Sulfationen auf der Oxidschichtoberfläche bei höherer Temperatur erklärbar war.

Weiterhin zeigte sich, daß auch schon durch Sulfationen in geringer Konzentration sowohl bei 150 °C als auch bei 250 °C das Lochwachstum stark eingeschränkt wird.

Abschließend ist darauf hinzuweisen, daß es Anliegen dieser Arbeit war, grundlegende Kenntnisse zum Einfluß von Sulfationen auf Oxidschichtbildungs- und Lochkorrosionsprozesse im Heißwasserelektrolyten zu gewinnen. Der Nachweis der Inhibitorwirkung des Sulfates auf Initial- und Wachstumsphase der Lochkorrosion unter den gewählten Untersuchungsbedingungen kann nicht als Empfehlung dafür gelten, Sulfat als Korrosionsinhibitor im 2. Kreislauf von KKW- Druckwasserreaktoren einzusetzen, da für den Wärmeträger Wasser prinzipiell höchste Reinheit erforderlich ist. Mit den in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen sollte ein Beitrag zur Einschätzung der Gefährlichkeit des Eintrages von Sulfationen in den 2. Kreislauf geleistet werden.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ K. Mummert
Statusbericht BMFT- Projekt 1500908, IFW Dresden, 1994
- /2/ G. Grötsch
Dissertation, Uni. Erlangen- Nürnberg, 1987
- /3/ H. Hänninen, I. Aho- Mantila
Der Maschinenschaden 59 (1986) 154-165
- /4/ H. Gräfen
Die Praxis des Korrosionsschutzes, Kontakt und Studium Werkstoffe
Band 64, expert- Verlag, 1981
- /5/ H. G. Heitmann
Vom Wasser 63 (1984) 58-63
- /6/ J.-R. Park, D.D. Macdonald
Corrosion 45 (1989) 563-571
- /7/ J. Engelmann, K. Mummert
Werkst. Korros. 43 (1992) 161-165
- /8/ K. Mummert
Vortrag 18. MPA- Seminar, Stuttgart, 1992 (Kerntechnik Bd. 1)
- /9/ K. Mummert
G4- Bericht Teil VI, ZFW Dresden, 1986
- /10/ B. Bavarian, A. Moccari, D.D. Macdonald
Corrosion 38 (1992) 104-116
- /11/ F. Michel
Dissertation, TU Dresden, 1987 (aus /28/)
- /12/ R. Winkler
Proc. Int. Conf. on Interaction of Iron Based Materials with Water
and Steam (VGB, EPRI), Heidelberg, 1992
- /13/ W. König
Industrie- Anzeiger 37 (1989) 38-39
- /14/ J. Bosholm, V. Ender
Kernenergie 32 (1989) 154-158
- /15/ E.C. Potter, G.M.W. Mann
Proc. 2nd Int. Congr. on Metallic Corrosion, Houston, 1966, 872-879

- /16/ F. Michel, R. Winkler
Werkst. Korros. 39 (1988) 412-416
- /17/ J. Robertson
Corrosion Science 29 (1989) 1275-1291
- /18/ S. Jin, A. Atrens
Applied Physics A42 (1987) 149-165
- /19/ S. Jin, A. Atrens
Applied Physics A42 (1988) 83-91
- /20/ Y. Asakura, H. Karasawa, M. Sakagami, S. Uchida
Corrosion 45 1989 119-124
- /21/ J. Robertson
Corrosion Science 32 (1991) 443-465
- /22/ M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simoes
in: Electrochemical and Optical Techniques for the Study and
Monitoring of Metallic Corrosion, Editoren: M.G.S. Ferreira,
C.A. Melendres, NATOASI Series E: Applied Sciences Bd.203,
Kluwer Academic Publishers Dordrecht- Boston- London, 1991,
485-520
- /23/ J.E. Castle, C.R. Clayton
in: Passivity of Metals, Editoren: R.P. Frankenthal, J. Kruger,
Princeton, NJ: Electrochemical Society, 714-729
(Conf.: 4th Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA, 1977)
- /24/ Z. Szklarska- Smialowska, K. Chou, Z. Xia
Corrosion Science 32 (1991) 609-619
- /25/ M. Thieme, D. Scharnweber, L. Drechsler, C. Heiser
J. Nuclear Mat. 189 (1992) 303-317
- /26/ T. Nakayama, Y. Oshida
Corrosion 24 (1968) 336-337
- /27/ J.E. Castle, H.G. Masterson
Corrosion Science 6 (1966) 93-104
- /28/ F. Hüttner
Dissertation, TU Dresden, 1989
- /29/ K.J. Vetter
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69 (1965) 589-594

- /30/ R.H. Lamoreaux, D. Cubicciotti
J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2197-2205
- /31/ J. Robertson
Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, BNES, London, 1989,
81-87
- /32/ G.C. Allen, J.A. Jutson, P.A. Tempest
J. Nuclear Mat. 158 (1988) 96-107
- /33/ R. Kirchheim
Corrosion Science 29 (1989) 183-190
- /34/ R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofmann, H. Knote,
U. Stolz
Corrosion Science 29 (1989) 899-917
- /35/ F. Schneider
Bericht zum DFG- Projekt Mu 939/2, IFW Dresden, 1994
- /36/ C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald
J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1187- (aus /28/)
- /37/ H.H. Uhlig
Korrosion und Korrosionsschutz, Akademie- Verlag Berlin, 1970
- /38/ G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza, S. Torchio
Corrosion Science 12 (1972) 495-502
- /39/ S. Nasrazadani, A. Raman
Corrosion 49 (1993) 294-300
- /40/ R.M. Thomas
CERL TPRD / L / ES.0141 / M83, 1983 (aus /28/)
- /41/ B. Stellwag
Proc. Int. Conf. on Interaction of Iron Based Materials with Water
and Steam (VGB,EPRI), Heidelberg, 1992
- /42/ J. Ensling, J. Fleisch, R. Grimm, J. Grüber, P. Gütlich
Corrosion Science 18 (1978) 797-808
- /43/ Z. Szklarska- Smialowska, G. Cragolino
Corrosion 36 (1980) 653-665
- /44/ W.F. Bogaerts, C. Bettendorf
EPRI NP- 5863, 1988
- /45/ K. Mabuchi, Y. Horii, H. Takahashi, M. Nagayama
Corrosion 47 (1991) 500-508

- /46/ R.M. Thomas
CEGB Job Nr. VE 101, 1979 (aus /28/)
- /47/ P.L. Harrison
J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 235- (aus /28/)
- /48/ G. Bohnsack
Mitteilungen des VGB 51 (1971) 328- (aus /28/)
- /49/ G.J. Bignold, R. Garnsey, G.M.W. Mann
Corrosion Science 12 (1972) 325- (aus /17/)
- /50/ L. Tomlinson
Corrosion 37 (1981) 591- (aus /28/)
- /51/ C.L. McBee, J. Kruger
Electrochim. Acta 17 (1972) 1337-1341
- /52/ T.M. Angelu, G.S. Was
J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1877-1883
- /53/ W. Forker
Elektrochemische Kinetik, 2. Aufl., Akademie- Verlag Berlin, 1989
- /54/ H. Kaesche
Die Korrosion der Metalle, 3. Aufl., Springer- Verlag Berlin-
Heidelberg- New York- London- Paris- Tokyo- Hong Kong-
Barcelona, 1990
- /55/ R.V. Moshtev
Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 72 (1968) 452-458
- /56/ U. Rammelt
Habilitation, TU Dresden, 1991
- /57/ Y. Horii, K. Mabuchi, H. Konno, H. Takahashi, M. Nagayama
Proc. Int. Conf. on Metallic Corrosion, Toronto, 1984, 235-241
- /58/ M.E. Indig
Corrosion 46 (1990) 455- (aus /30/)
- /59/ A. Mollander, B. Rosborg
in: Proc. of the 3rd Int. Symposium on Environmental Degradation of
Materials in Nuclear Power Systems, Editoren: G.J. Theus, R. Weeks,
The Metallurgical Society, London , 1988, 333- (aus /30/)
- /60/ T. Honda
Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Proc. of the Int. Conf.,
Bournemouth, 1986, Bd. 1, 139- (aus /28/)

- /61/ H.J. Engell
Electrochim. Acta 22 (1977) 987-993
- /62/ C.M. Chen, K. Aral, G.J. Theus
EPRI NP- 3137, 1983
- /63/ N. Sato
J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 255- (aus /44/)
- /64/ G. Wranglen
Korrosion und Korrosionsschutz, Werkstoff- Forschung und -Technik
Bd. 3, Springer- Verlag Berlin- Heidelberg- New York- Tokyo, 1985
- /65/ G. Herbsleb, H.J. Engell
Werkst. Korros. 17 (1966) 365-375
- /66/ F. Schneider
persönliche Mitteilungen
- /67/ F. Schneider
Proc. 7th Int. Symposium on Passivity, Passivation of Metals and
Semiconductors, TU Clausthal, 1994
- /68/ T.P. Hoar
Corrosion Science 7 (1967) 335-344
- /69/ N. Sato
Electrochim. Acta 16 (1971) 1683-1691
- /70/ Kleine Enzyklopädie Struktur der Materie
Editor: C. Weißmantel u.a., Bibliographisches Institut Leipzig, 1982
- /71/ J. Flis
Corrosion of Metals and Hydrogen- Related Phenomena, PWN-
Polish Scientific Publishers, Warszawa; ELSEVIER Amsterdam-
Oxford-New York- Tokyo, 1991
- /72/ T.P. Hoar, W.R. Jacob
Nature 216 (1967) 1299-1301
- /73/ K.E. Heusler
Corrosion Science 29 (1989) 131-147
- /74/ M. Urquidí, D.D. Macdonald
J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 555- (aus /22/)
- /75/ H.C. Brookes, F.J. Graham
Corrosion 45 (1989) 287-293

- /76/ J.R. Park, D.D. Macdonald
Corrosion Science 23 (1983) 295-315
- /77/ A. Wünsche
Diplomarbeit, Uni. Halle- Wittenberg/ IFW Dresden, 1993
- /78/ W.R. Cieslak, D.J. Duquette
Corrosion 40 (1984) 545-550
- /79/ W. Bogaerts, A. van Haute, M.J. Brabers
Proc. of the 8th Int. Congr. on Metallic Corrosion, Bd. 1, Mainz, 1981
- /80/ P.E. Manning, D.J. Duquette
Corrosion Science 20 (1980) 597-610
- /81/ J. Jurek, Z. Szklarska- Smialowska
Corrosion 32 (1976) 309-312
- /82/ I. Epelboin, M. Keddam
in: Passivity of Metals, Editoren: R.P. Frankenthal, J. Kruger,
Princeton, NJ: Electrochemical Society, 184-223
(Conf.: 4th Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA, 1977)
- /83/ W.J. Lorenz, H. Fischer
Electrochim. Acta 11 (1966) 1597-1605
- /84/ J. Kruger
in: Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys
Editoren: R.W. Staehle und H. Okada, NACE, Houston, 1976, 91-99
- /85/ M. Nagayama, M. Cohen
J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 670-678
- /86/ P. Schmuki, H. Böhni
Werkst. Korros. 42 (1991) 203-207
- /87/ P. Schmuki, H. Böhni
J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 362-366
- /88/ J.-H. Wang, C.C. Su, Z. Szklarska- Smialowska
Corrosion 44 (1988) 732-737
- /89/ G. Palumbo, P.J. King, K.T. Aust
Corrosion 43 (1987) 37-45
- /90/ R. Nishimura, K. Kudo
Corrosion 44 (1988) 29-35
- /91/ K. Mummert
Jahresbericht ZFW- D/33/84/ Teil 1, ZFW (IFW) Dresden, 1984

- /92/ H.P. Leckie, H.H. Uhlig
J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 1262- (aus /54/)
- /93/ M. Uhlemann
persönliche Mitteilungen
- /94/ A.R. Brooks, C.R. Clayton, K. Doss, Y.C. Lu
J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2459-2465
- /95/ J. Gui, T.M. Devine
Corrosion Science 36 (1994) 441-462
- /96/ P.C. Pistorius, G.T. Burstein
Corrosion Science 33 (1992) 1885-1897
- /97/ F.G.K. Baucke, G.H. Wagner
Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 22 (1991) 128-136
- /98/ T. Fujii
Predictive Methods for Assessing Corrosion Damage to BWR
Piping and PWR Steam Generators, Fujii Institut, Japan, 1978,
107-111
- /99/ Scott, Bamford
IAEA Specialist's Meeting, Japan, 1985
- /100/ U. Rammelt, G. Reinhard
Korrosion 20 (1989) 237-247
- /101/ B.D. Cahan, C.T. Chen
J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 474-480
- /102/ Z. Szklarska- Smialowska
in: Passivity of Metals, Editoren: R.P. Frankenthal, J. Kruger,
Princeton, NJ: Electrochemical Society, 443-463
(Conf.: 4th Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA, 1977)
- /103/ J.R. Park, G. Cragolino, D.D. Macdonald
Proc. of the Symp. on Environmental Degradation of Materials in
Nuclear Power Systems- Water Reactors, Myrtle Beach, 1983
NACE, Houston, 1984, 604-610
- /104/ G. Barkleit
persönliche Mitteilungen
- /105/ Publikation der Fa. EG& G Princeton Applied Research
Application Note AC- 1: Basics of EIS, 1-13

- /106/ C. Gabrielli
Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Monographie, 1980
(Auftraggeber: Fa. Solartron Electronic Group)
- /107/ H. Göhr
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85 (1981) 274-280
- /108/ B.E. Mellander, A. Lunden
in: Materials for Solid State Batteries, Editoren: B.V.R. Chowdari, S. Radhakrishna, World Scientific Publ. Co., Singapore, 1986, 161-167
- /109/ H. Göhr, W. Meissner
Z. Phys. Chem. Neue Folge 93 (1974) 217-234
- /110/ U. Ruhrberg
Dissertation, Uni. Bochum, 1992
- /111/ F. Mansfeld
Corrosion 44 (1988) 558-559
- /112/ M. Mitzlaff, H.N. Hoffmann, K.Jüttner, W.J. Lorenz
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92 (1988) 1234-1244
- /113/ F. Mansfeld
Electrochim. Acta 35 (1990) 1533-1544
- /114/ S. Haruyama, T. Tsuru
in: Passivity of Metals, Editoren: R.P. Frankenthal, J. Kruger, Princeton, NJ: Electrochemical Society, 564-585
(Conf.: 4th Int. Symposium on Passivity, Warrenton, VA, USA, 1977)
- /115/ K. Jüttner
Electrochim. Acta 35 (1990) 1501-1508
- /116/ F. Mansfeld, C.H. Tsai
Corrosion 47 (1991) 958-963
- /117/ R. Hirayama, S. Haruyama
Corrosion 47 (1991) 952-958
- /118/ F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai
Corrosion 38 (1982) 478-485
- /119/ F. Mansfeld, M.W. Kendig
Werkst. Korros. 36 (1985) 473-483

- /120/ I.J. Yang
Proc. of the 7th Europ. Symp. on Corrosion Inhibitors, Uni. Ferrara,
1990, 919-930
- /121/ A.A. Sagües
Corrosion 44 (1988) 555-557
- /122/ M.A. Pech- Canul, S. Turgoose
Corrosion Science 35 (1993) 1445-1454
- /123/ G.J. Brug, A.L.G. van den Eden, M. Sluyters- Rehbach, J.H. Sluyters
J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275-295
- /124/ B.A. Boukamp
Equivalent Circuit (Users Manual), Report CT88/265/128,
Uni. of Twente (NL), 1989
- /125/ R. de Levie
J. Electroanal. Chem. 261 (1989) 1-9
- /126/ H. Shih, F. Mansfeld
Corrosion Science 29 (1989) 1235-1240
- /127/ B.A. Boukamp
Solid State Ionics 20 (1986) 341-350
- /128/ M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel,
Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES und XPS
Akademie- Verlag Berlin, 1986
- /129/ P.J. Goodhew, F.J. Humphreys
Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung,
Mc Graw- Hill Book Company (UK), 1988
- /130/ H. Schumann
Metallographie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig,
1967
- /131/ A. John
Laborbericht IFS 03/93
- /132/ A. John
persönliche Mitteilungen
- /133/ D. Scharnweber, M. Thieme, C.M. Menendez
Korrosion 20 (1989) 80-93
- /134/ S. Feliu, J.C. Galvan ...
Corrosion Science 35 (1993) 1351-1358

- /135/ A. John
Laborbericht IFS 21/94
- /136/ Handbook of Chemistry and Physics
47. Ausgabe, Editoren: R. C. Weast, S. M. Selby u. a.,
The Chemical Rubber Co., Cleveland (Ohio), 1966/67
- /137/ W. Bergmann
Werkstofftechnik, Teil 1 und 2, Carl Hanser Verlag München Wien,
1991
- /138/ L.I. Antropov
Ukr. khim. Zh. 29 (1963) 555- (aus /83/)
- /139/ A. Heyn
Große Studienarbeit, Uni. Magdeburg/ IFW Dresden, 1994
- /140/ A. John
Laborbericht IFS 02/95
- /141/ L.F. Lin, G. Cragolino, Z. Szklarska- Smialowska, D.D. Macdonald
Corrosion 37 (1981) 616-627

6. Bildanhang

im Text:

- | | | |
|---------------|---|-------|
| Bild 1 | Duplexfilmstruktur von Heißwasseroxidschichten | S. 6 |
| Bild 2 | Korrosionspotential als Funktion des Sauerstoffgehaltes des Heißwasserelektrolyten für AISI 304 bei 274 °C /58/ und für AISI 316 bei 250 °C /59/ (entnommen aus /30/) | S. 14 |
| Bild 3 | Ersatzschaltbild und schematische Darstellung einer mit einer porösen Schicht bedeckten Metallelektrode in wäßrigen Elektrolyten | S. 32 |

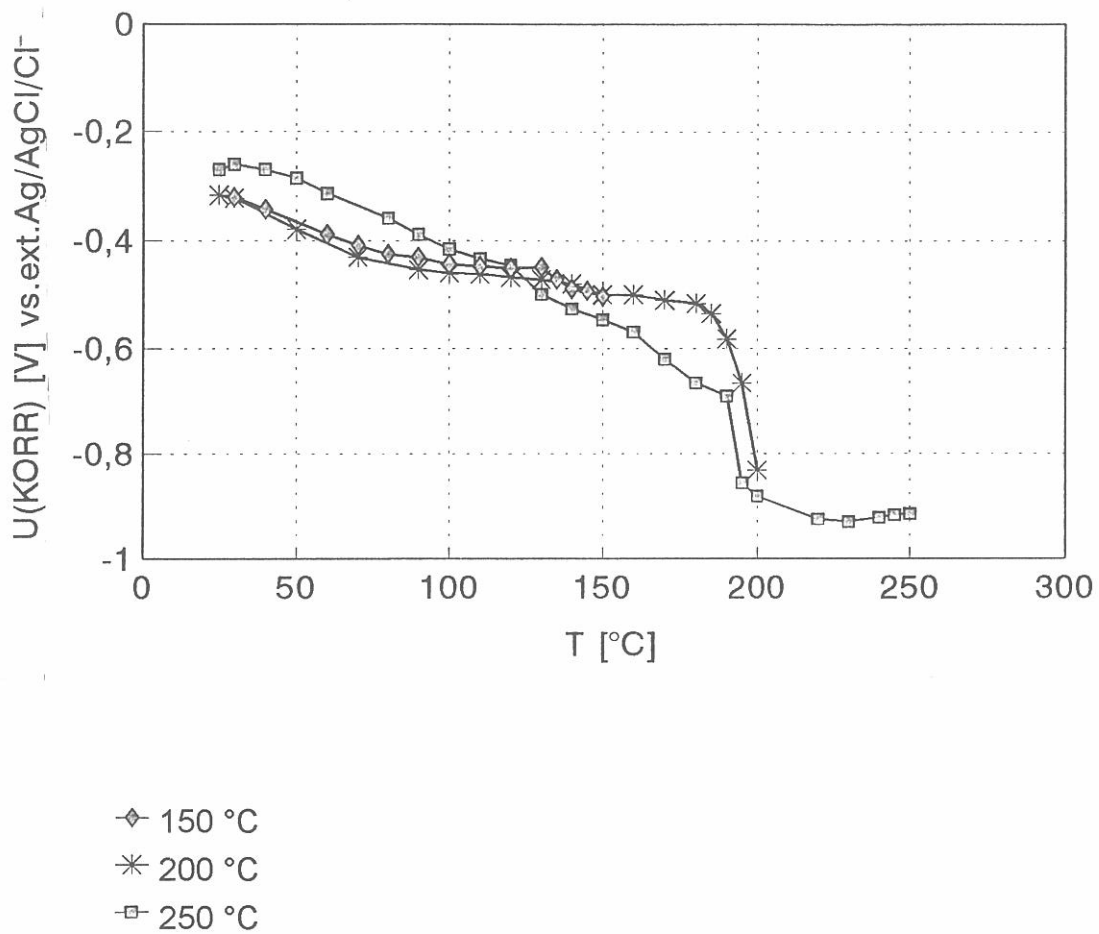
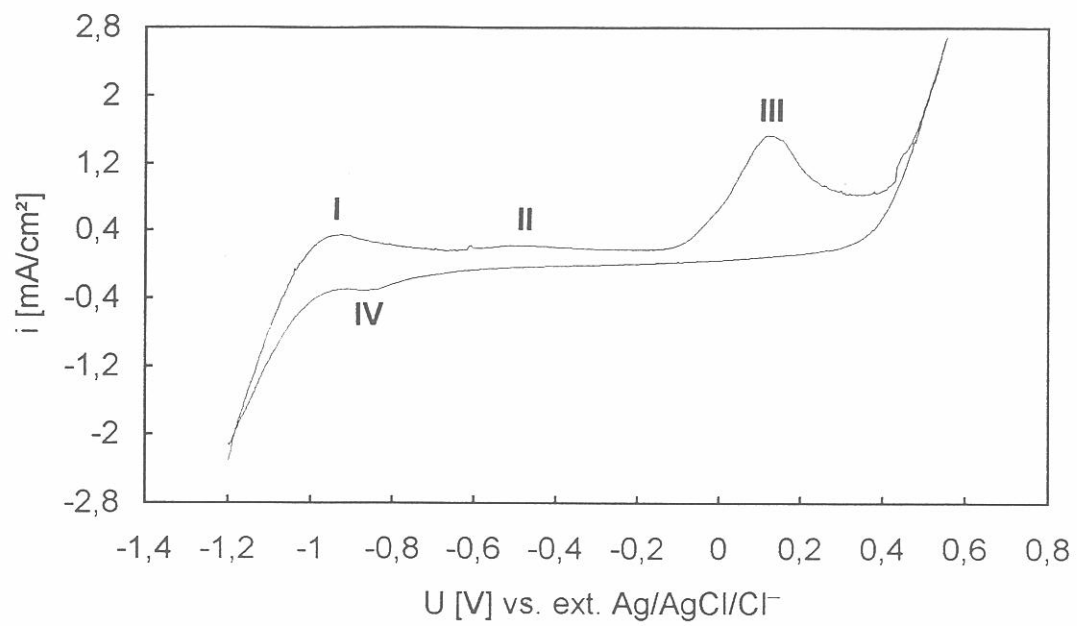
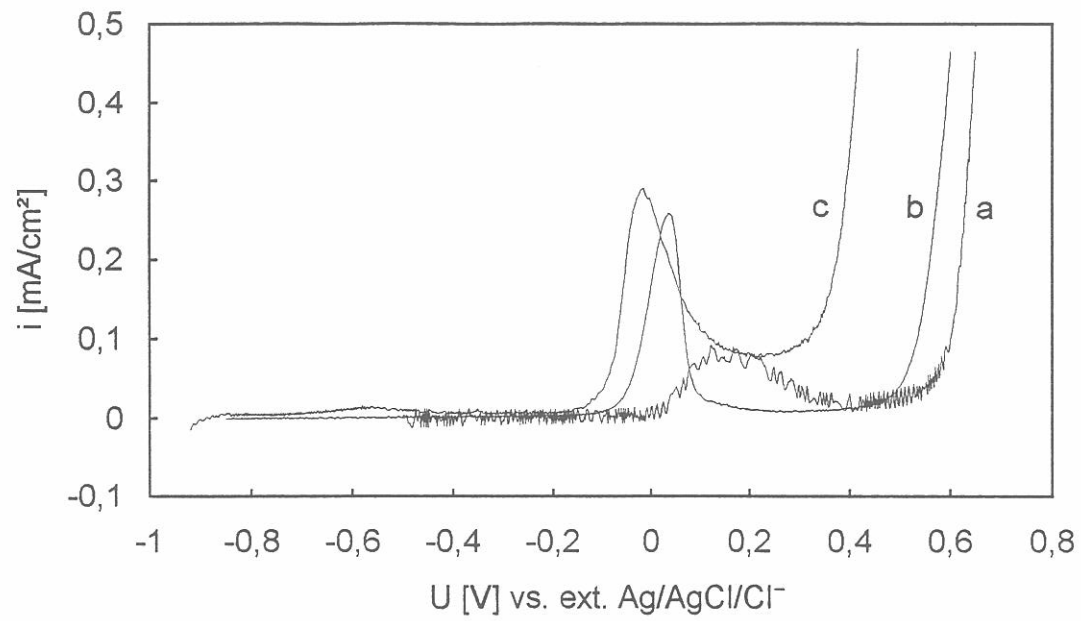


Bild 4 Korrosionspotential des Stahls X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer ($pH \approx 8$) in Abhängigkeit von der Temperatur während des Aufheizprozesses bis zur Auslagerungstemperatur ($\Delta T / \Delta t = 2,5 \text{ K/ min}$)



Deutung der Peaks I-IV im Text Kap. 4.1.2. S. 38

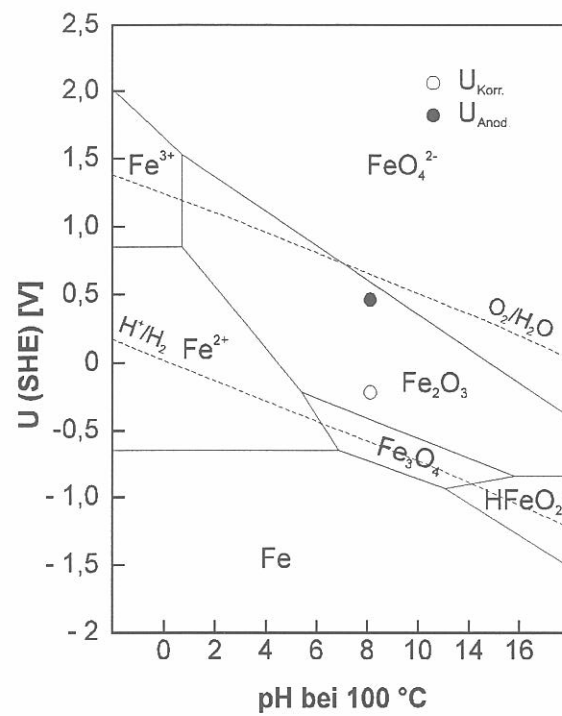
Bild 5 Zyklische Stromdichte- Potential- Kurve des Stahls X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) bei 250 °C nach 20 h Expositionszeit ($\Delta U / \Delta t = 10 \text{ mV/s}$)



a — 150 °C
 b — 200 °C
 c — 250 °C

Bild 6 Anodische Stromdichte- Potential- Kurven des Stahls X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) nach 20 h Expositionszeit bei 150 °C, 200 °C, 250 °C ($\Delta U / \Delta t = 0,2 \text{ mV} / \text{s}$) (Start: $U_{\text{Korr}} - 50 \text{ mV}$)

100 °C



250 °C

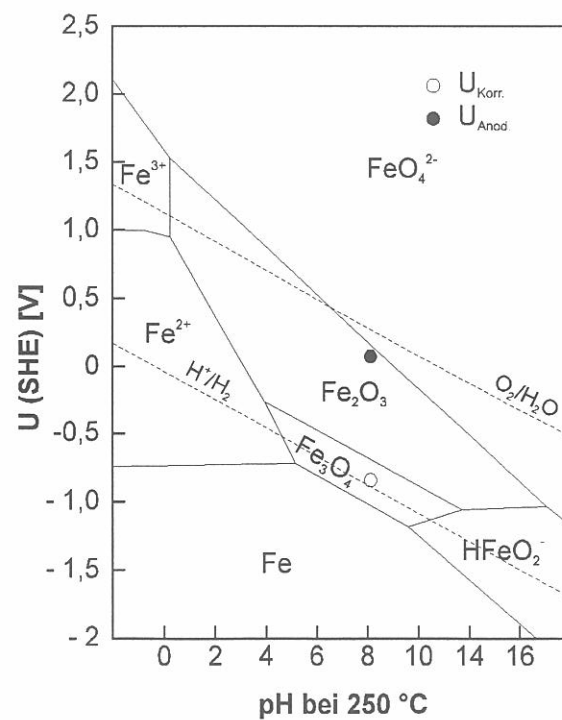
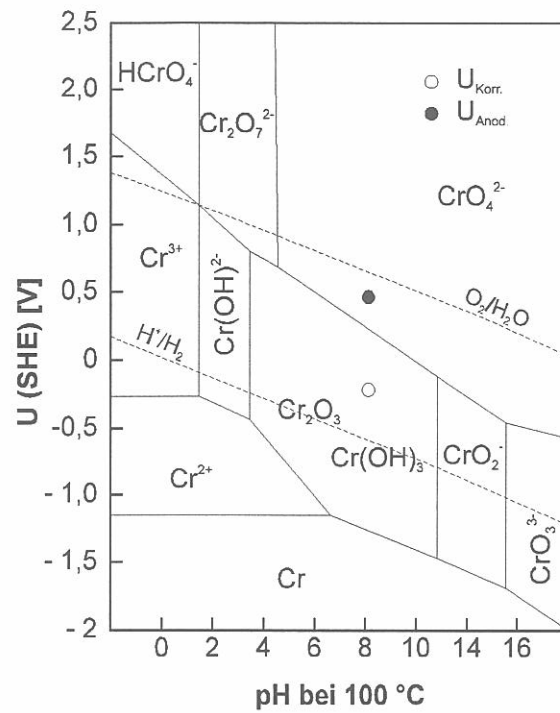


Bild 7a POURBAIX- Diagramme für das Fe- H₂O- System bei 100 °C und 250 °C nach Chen, Aral, Theus /62/ (vereinfachte Darstellungen)

100 °C



250 °C

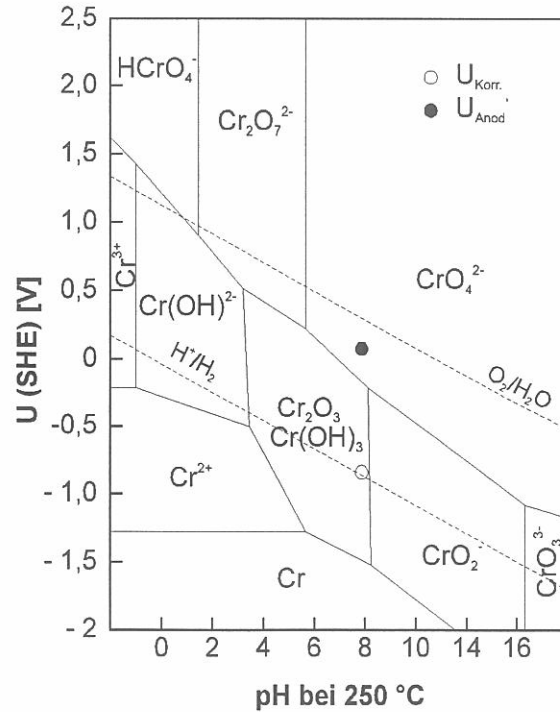


Bild 7b POURBAIX- Diagramme für das Cr- H₂O- System bei 100 °C und 250 °C nach Chen, Aral, Theus /62/ (vereinfachte Darstellungen)

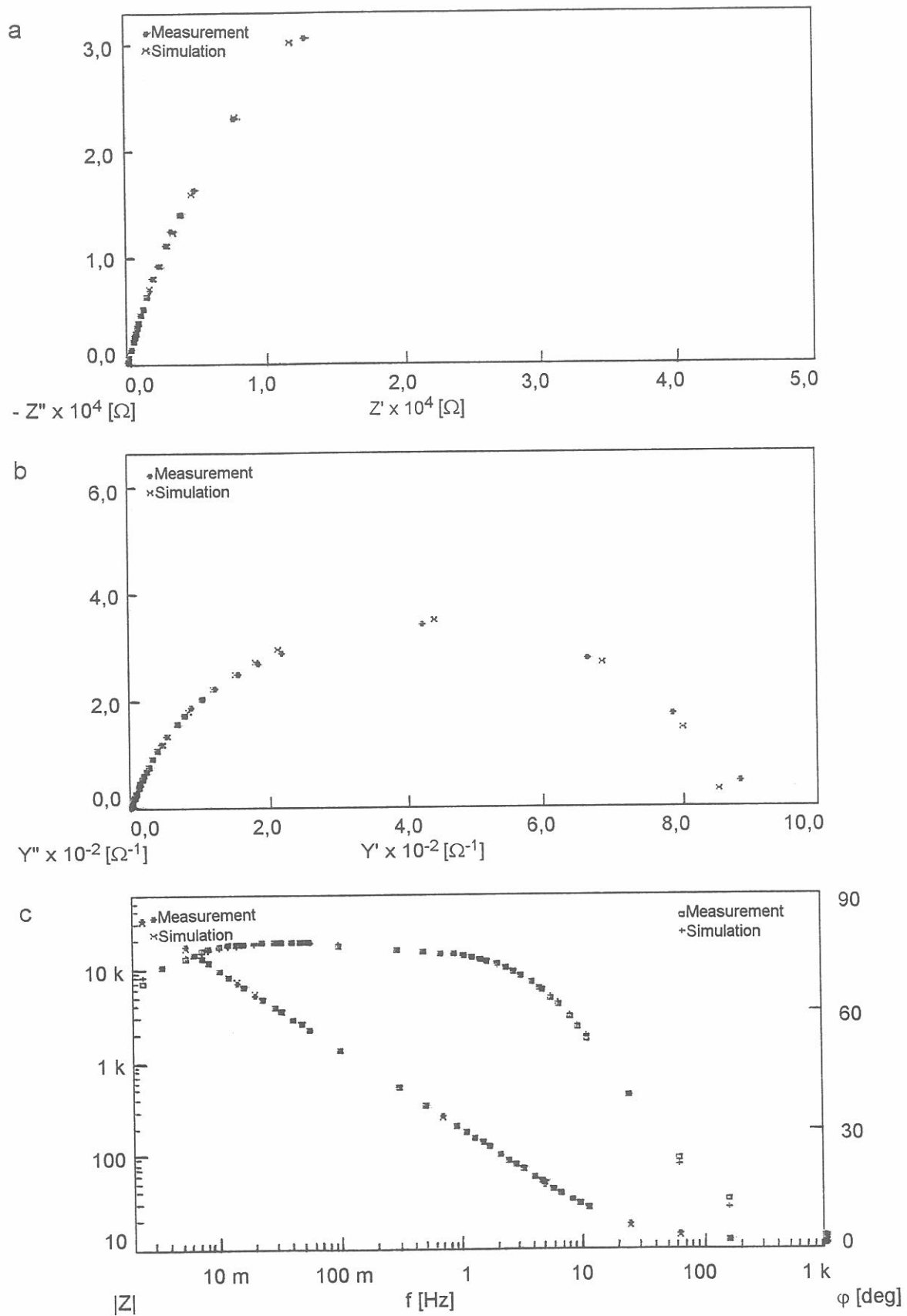


Bild 8 Impedanzspektroskopie am Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Bor-säure/ Borat- Puffer nach 20 h Expositionszeit bei 150 °C am Korrosionspotential (gemessene und simulierte Kurven)

a, Nyquist- Plot

b, Admittanz- Plot

c, Bode- Plot

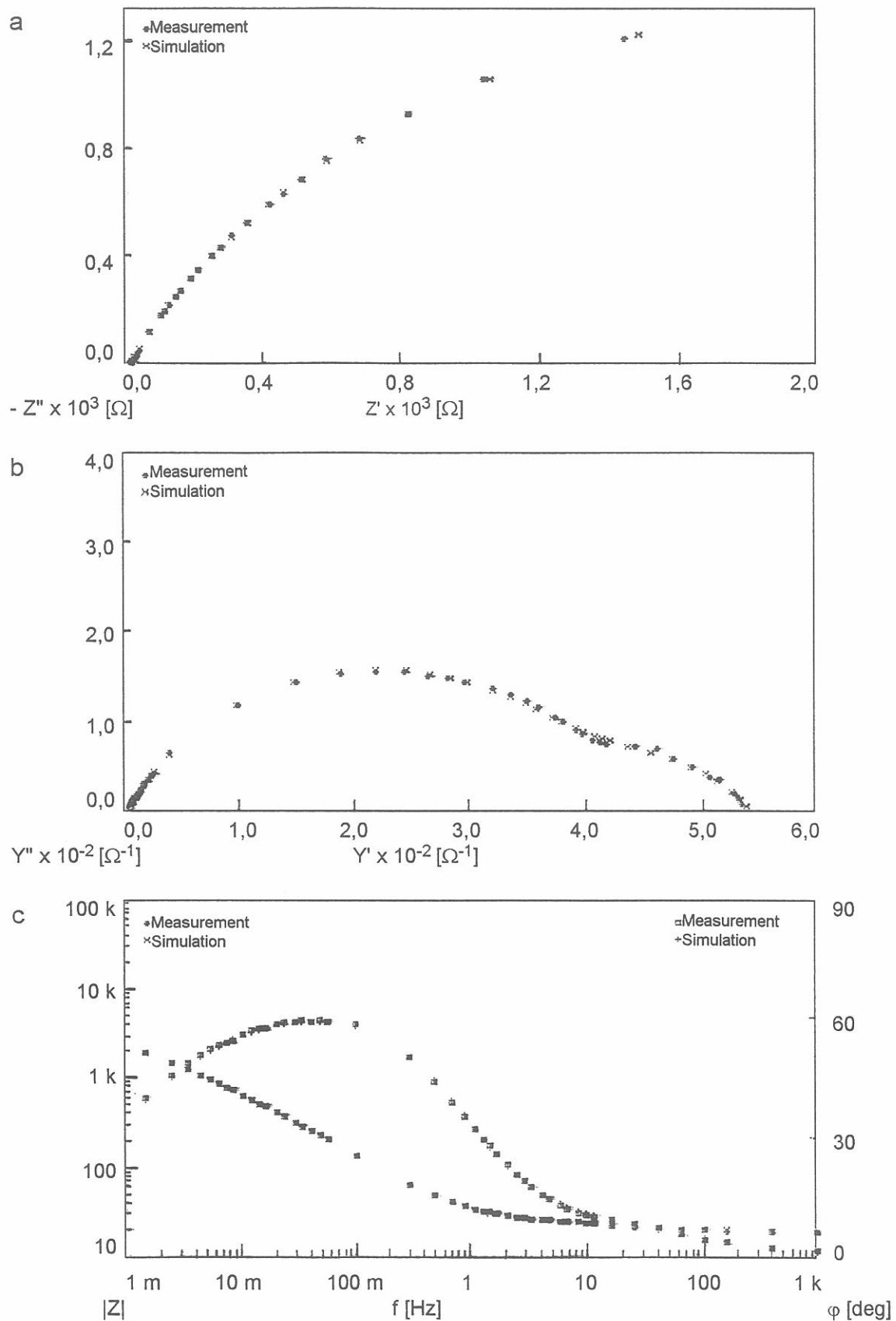


Bild 9 Impedanzspektroskopie am Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Bor-säure/ Borat- Puffer nach 20 h Expositionszeit bei 200 °C am Korrosionspotential (gemessene und simulierte Kurven)

a, Nyquist- Plot

b, Admittanz- Plot

c, Bode- Plot

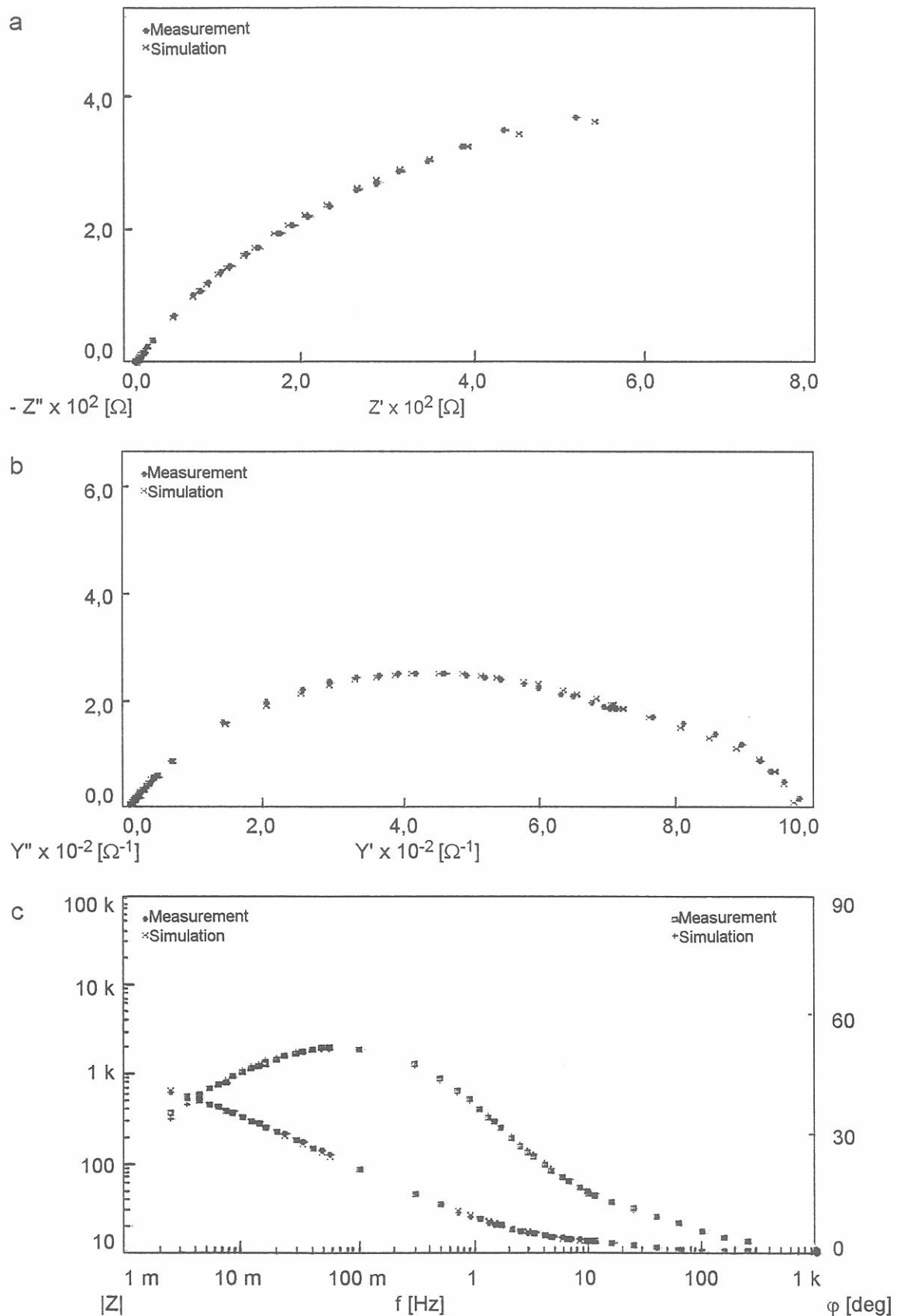
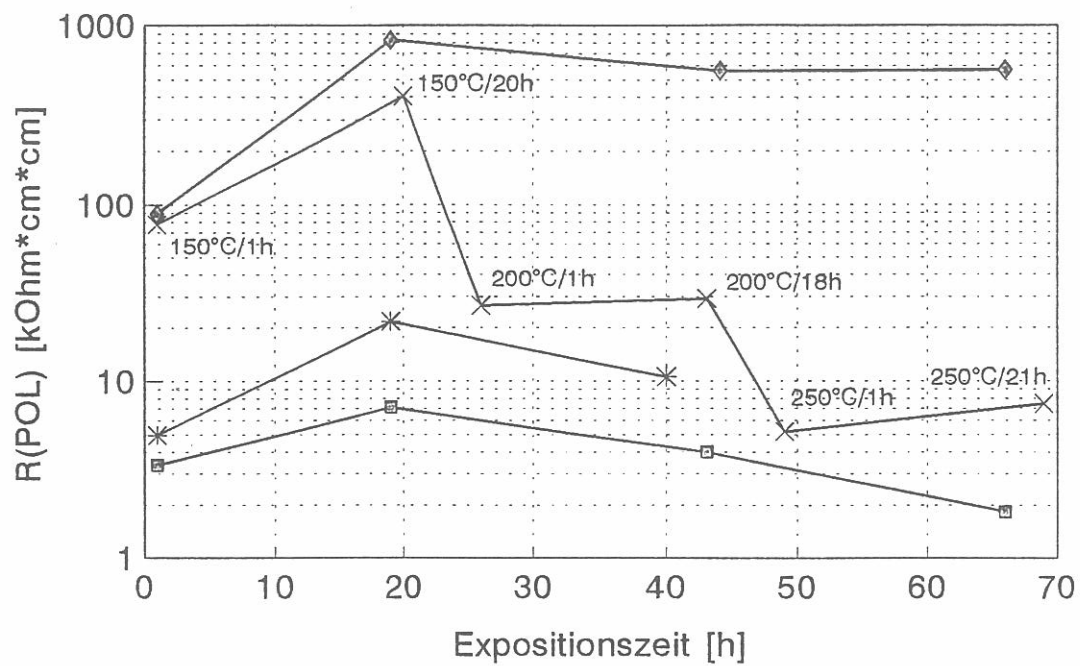


Bild 10 Impedanzspektroskopie am Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Bor-säure/ Borat- Puffer nach 20 h Expositionszeit bei 250 °C am Korrosionspotential (gemessene und simulierte Kurven)

a, Nyquist- Plot

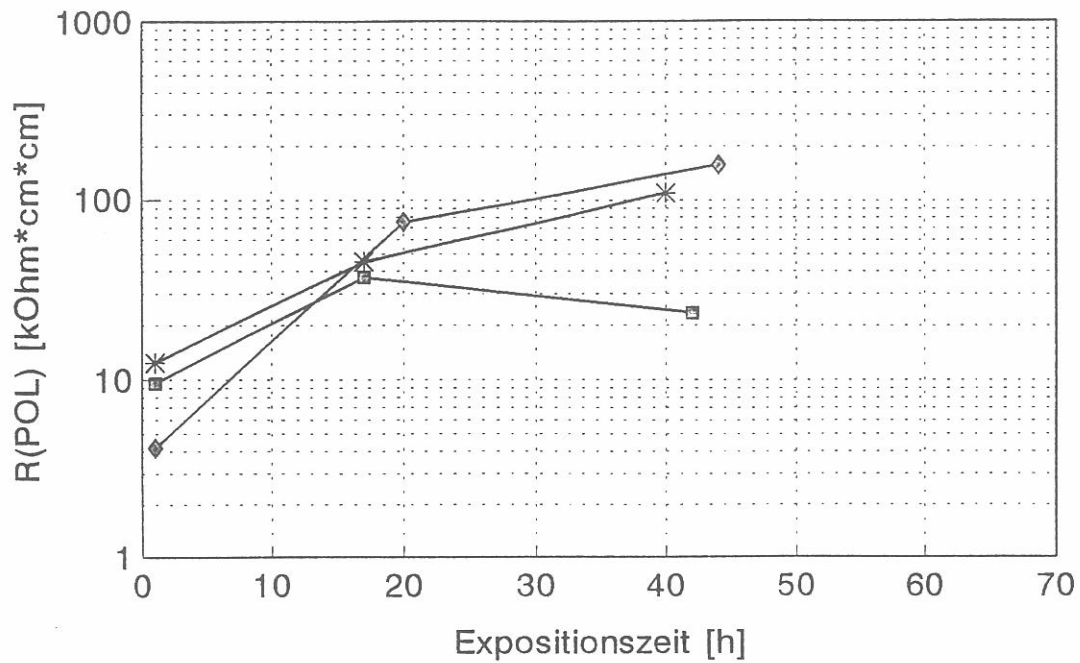
b, Admittanz- Plot

c, Bode- Plot



- ◇— 150 °C
- *— 200 °C
- 250 °C
- ×— 150/ 200/ 250 °C

Bild 11 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit für X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) bei 150 °C, 200 °C, 250 °C am Korrosionspotential

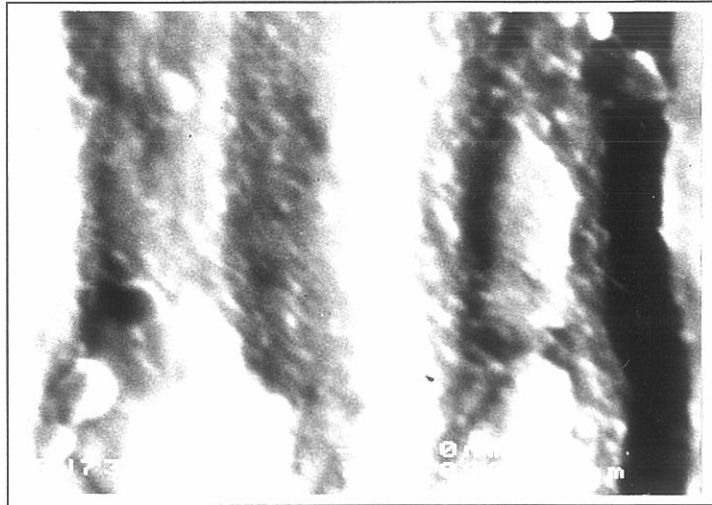


- ◆ 150 °C
- * 200 °C
- 250 °C

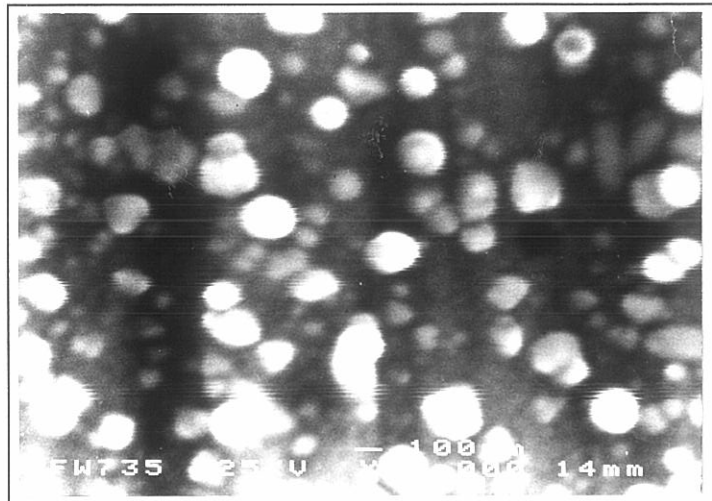
Bild 12 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit für X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) bei 150 °C, 200 °C, 250 °C bei anodischem Schichtbildungspotential ($U_{\text{anod}}^{150\text{ °C}} = 0,200\text{ V}$; $U_{\text{anod}}^{200/250\text{ °C}} = 0,050\text{ V vs. ext. Ag/ AgCl/ Cl}^-$)

* SEM- micrographs of the oxide layers formed on SS X6CrNiTi18 10 in 0,3 m B/B- buffer at U_{corr} at different temperatures

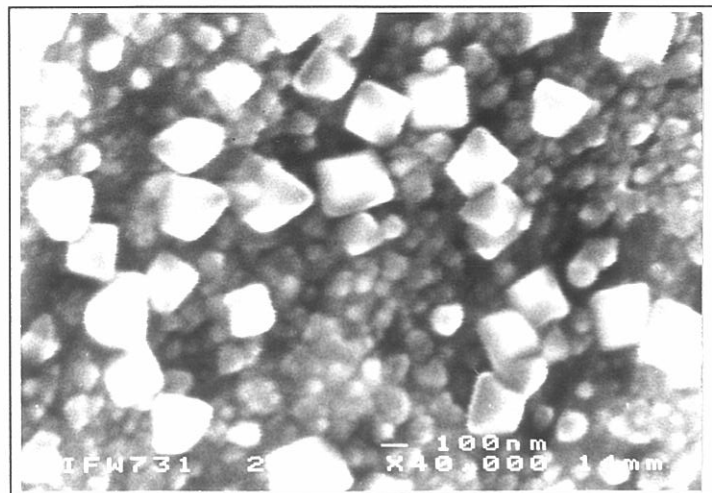
150°C
d= 23 nm



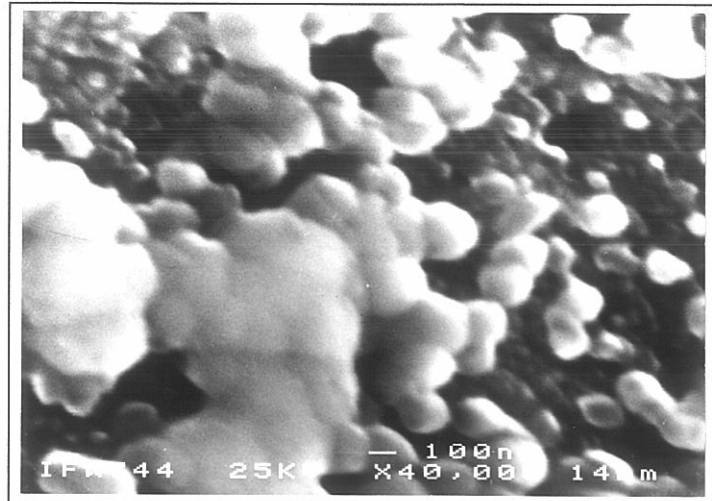
200°C
d= 80 nm



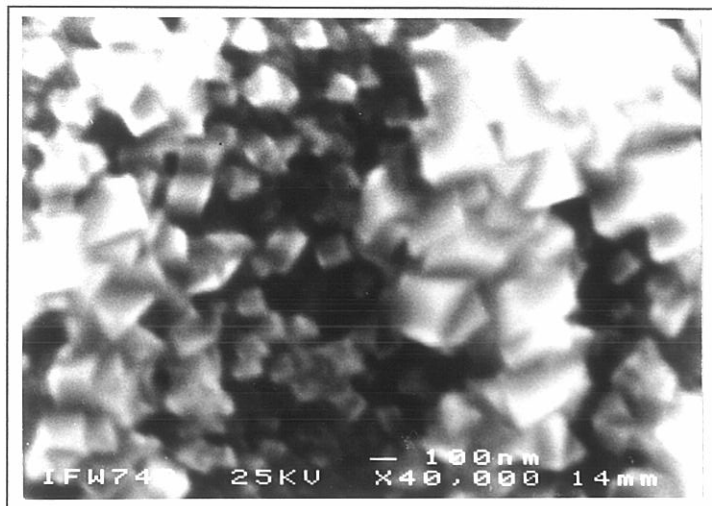
250°C
d= 80 nm



150 °C



200 °C



250 °C

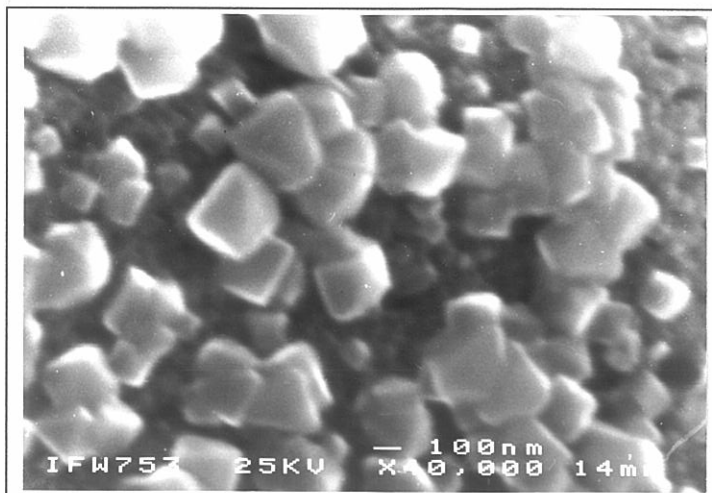
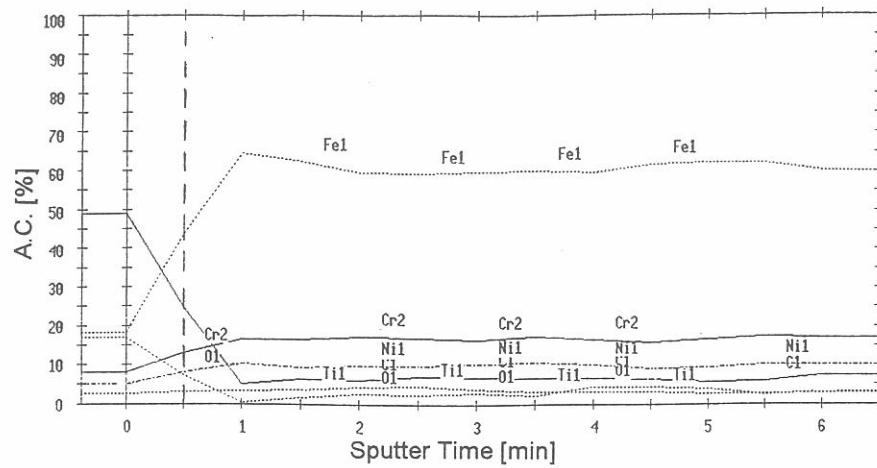
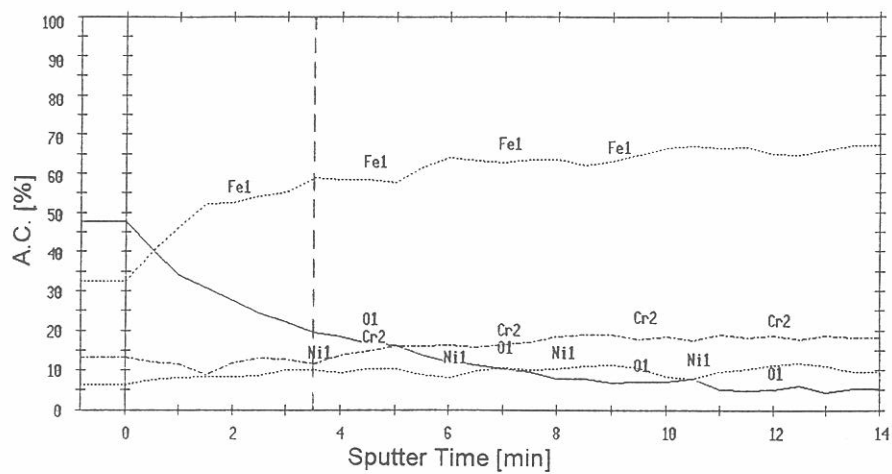


Bild 13b REM- Aufnahmen der oxidischen Oberflächenschicht des Stahls X6CrNiTi18 10 nach Auslagerung im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) bei 150 °C, 200 °C, 250 °C bei anodischem Schichtbildungspotential ($U_{\text{anod}}^{150\text{ °C}} = 0,200\text{ V}$; $U_{\text{anod}}^{200/250\text{ °C}} = 0,050\text{ V vs. ext. Ag/ AgCl/ Cl}^-$)

150 °C



200 °C



250 °C

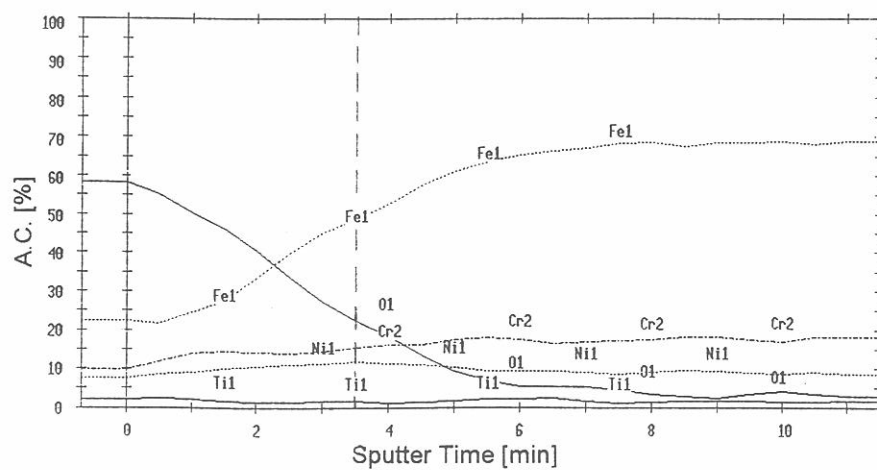
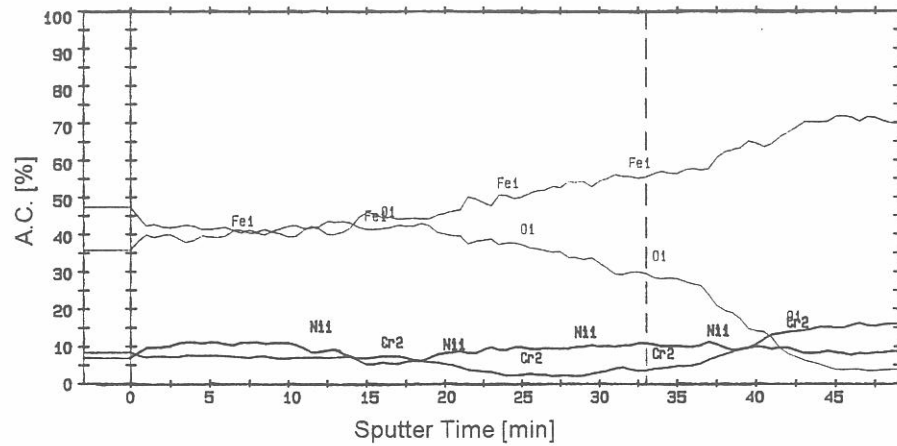
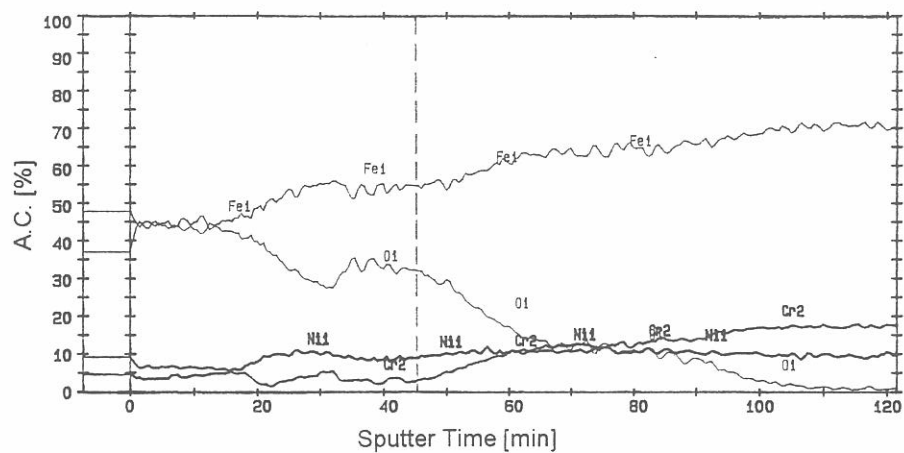


Bild 14a AES- Tiefenprofile der oxidischen Oberflächenschicht und der äußeren Bereiche des Stahls X6CrNiTi18 10 nach Auslagerung im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) bei 150 °C, 200 °C, 250 °C am Korrosionspotential (| Oxidschichtdicke $\text{sr} = 23 \text{ nm/ min}$)

150 °C



200 °C



250 °C

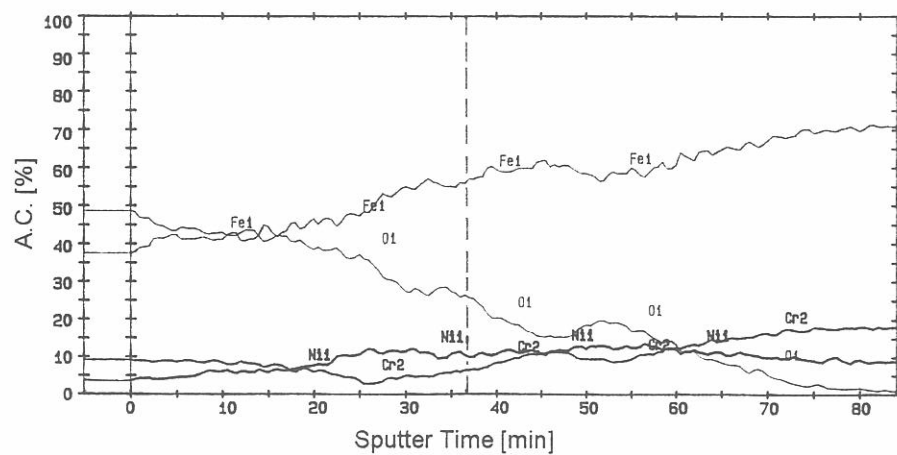
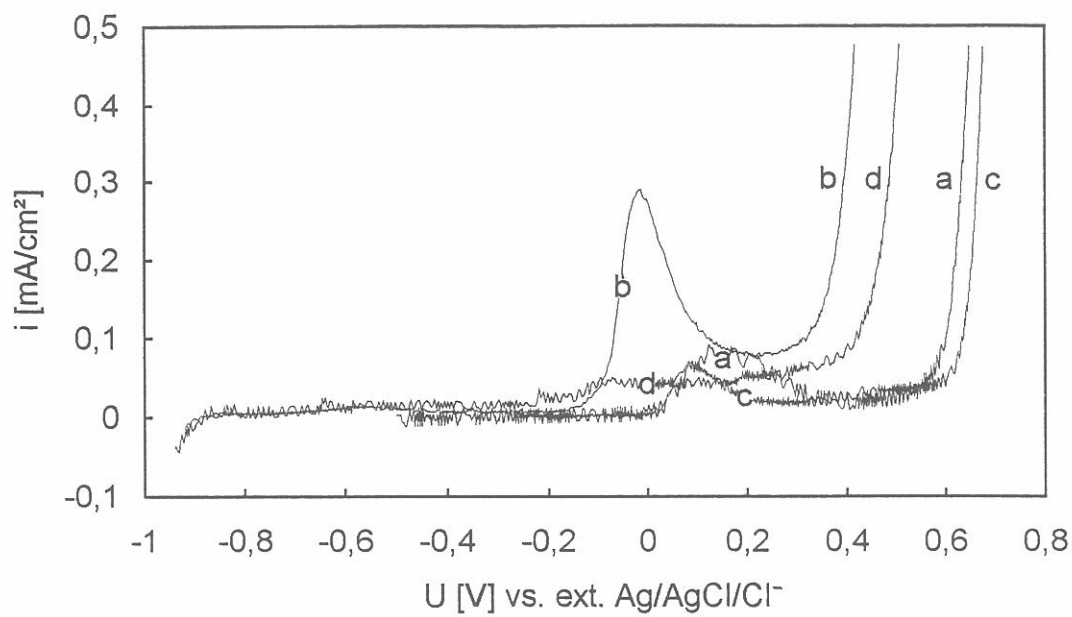
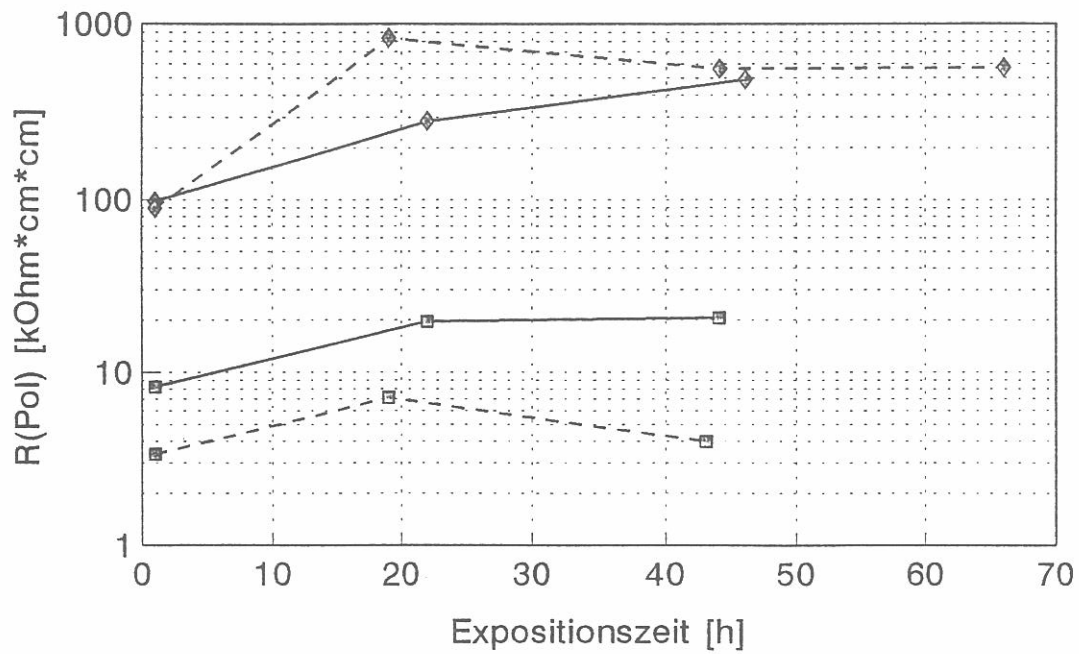


Bild 14b AES- Tiefenprofile der oxidischen Oberflächenschicht und der äußeren Bereiche des Stahls X6CrNiTi18 10 nach Auslagerung im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) bei 150 °C, 200 °C, 250 °C bei anodischem Schichtbildungspotential
 (| Oxidschichtdicke $s_r = 23 \text{ nm/min}$)
 ($U_{\text{anod}}^{150 \text{ °C}} = 0,200 \text{ V}$; $U_{\text{anod}}^{200/250 \text{ °C}} = 0,050 \text{ V vs. ext. Ag/ AgCl/ Cl}^-$)



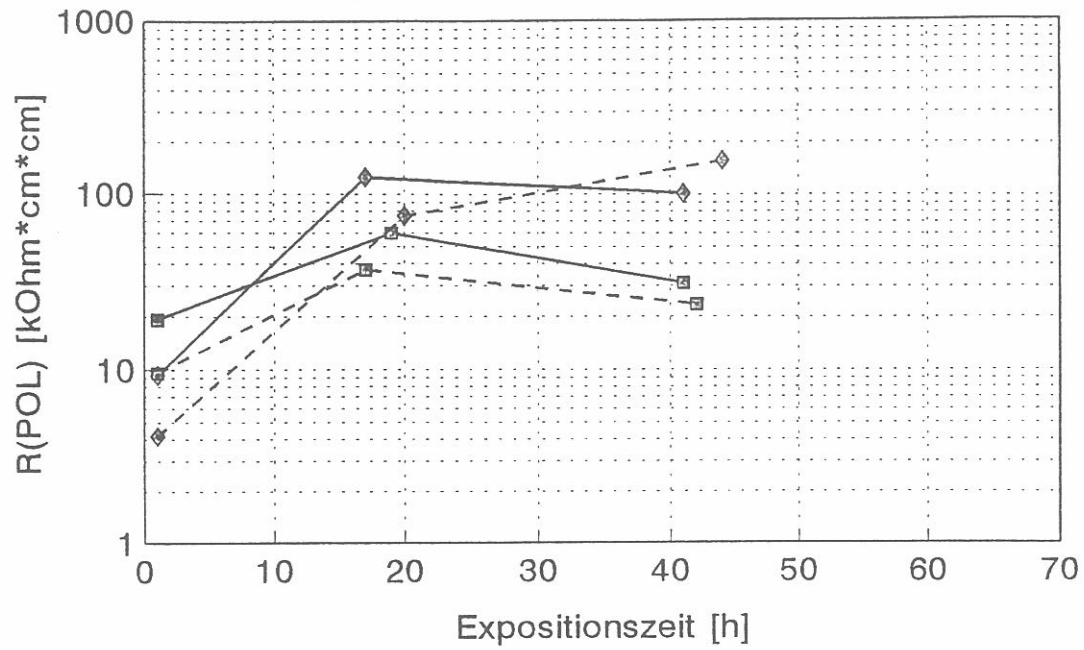
- a — 150 °C 0,3 M B/B
- b — 250 °C 0,3 M B/B
- c — 150 °C 0,3 M B/B+0,1 M SO₄²⁻
- d — 250 °C 0,3 M B/B+0,1 M SO₄²⁻

Bild 15 Anodische Stromdichte- Potential- Kurven des Stahls X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) mit/ ohne 0,1 M Na₂SO₄-Zusatz nach 20 h Expositionszeit bei 150 °C und 250 °C ($\Delta U/ \Delta t = 0,2$ mV/ s) (Start: U_{Korr} - 50 mV)



- ◆ 150 °C 0,3 M B/B (— — — —)
- 250 °C 0,3 M B/B (— — — —)
- ◆ 150 °C 0,3 M B/B+0,1 M SO₄²⁻ (——)
- 250 °C 0,3 M B/B+0,1 M SO₄²⁻ (——)

Bild 16 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit für X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) mit/ ohne 0,1 M Na₂SO₄- Zusatz bei 150 °C und 250 °C am Korrosionspotential



- ◆ 150 °C 0,3 M B/B (— — —)
- 250 °C 0,3 M B/B (— — —)
- ◆ 150 °C 0,3 M B/B+0,1 M SO₄²⁻ (— — —)
- 250 °C 0,3 M B/B+0,1 M SO₄²⁻ (— — —)

Bild 17 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit für X6CrNiTi18 10 im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH_≈ 8) mit/ ohne 0,1 M Na₂SO₄- Zusatz bei 150 °C und 250 °C bei anodischem Schichtbildungspotential
 ($U_{\text{anod}}^{150\text{ °C}} = 0,200\text{ V}$; $U_{\text{anod}}^{200/250\text{ °C}} = 0,050\text{ V vs. ext. Ag/ AgCl/ Cl}^-$)

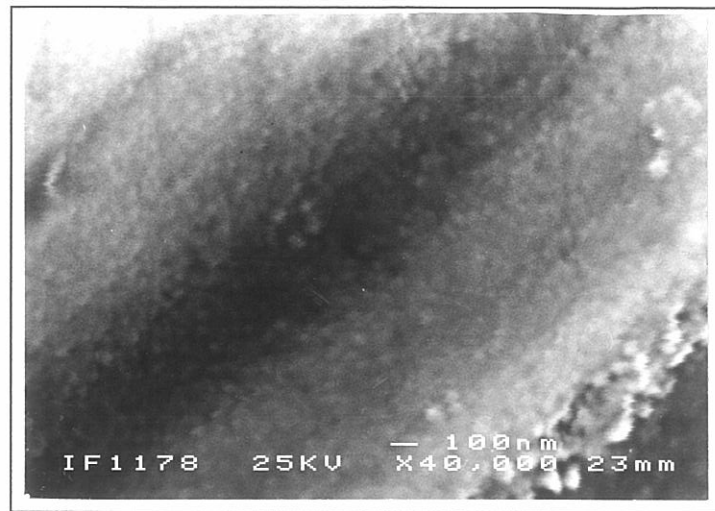


Bild 18 REM- Aufnahme der oxidischen Oberflächenschicht des Stahls X6CrNiTi18 10 nach Auslagerung im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) mit 0,1 M Na_2SO_4 - Zusatz bei 250 °C am Korrosionspotential

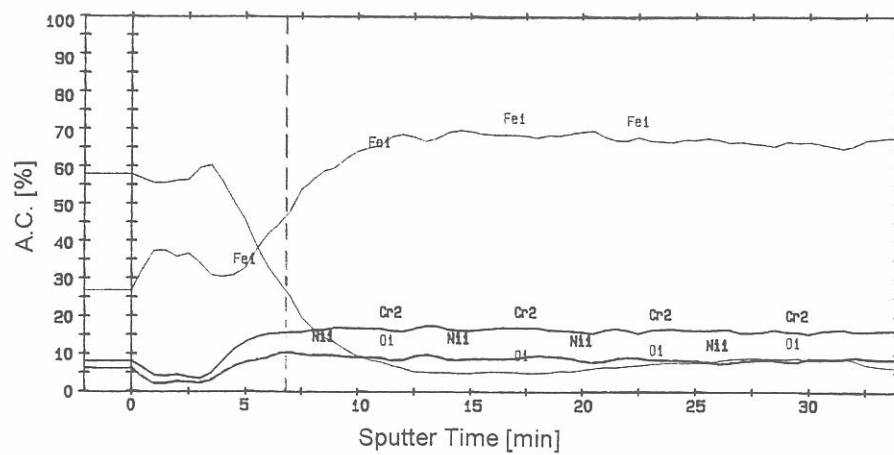
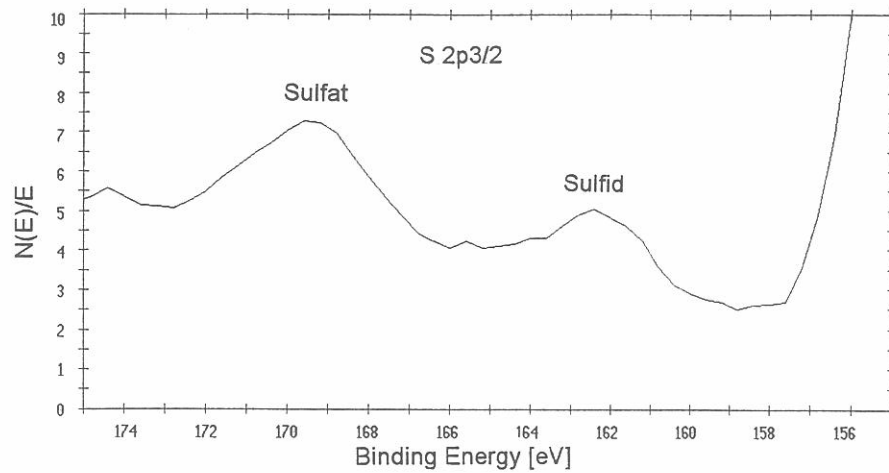


Bild 19 AES- Tiefenprofil der oxidischen Oberflächenschicht und der äußeren Bereiche des Stahls X6CrNiTi18 10 nach Auslagerung im 0,3 M Bor-säure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) mit 0,1 M Na_2SO_4 - Zusatz bei 250 °C am Korrosionspotential (| Oxidschichtdicke $\text{sr} = 23 \text{ nm/ min}$)

ungesputtert



gesputtert

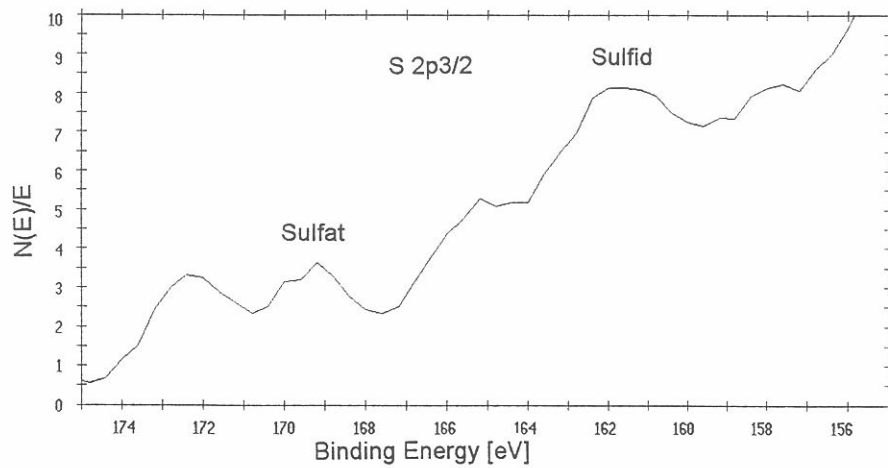
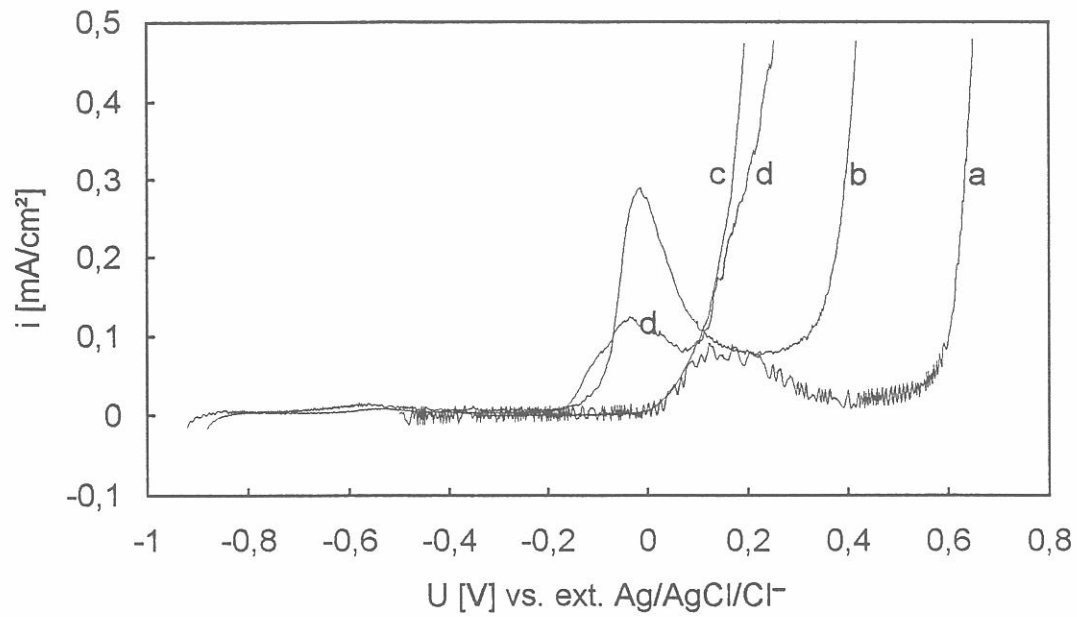


Bild 20 Ausschnitt aus dem XPS- Spektrum der oxidischen Oberflächenschicht des Stahls X6CrNiTi18 10 nach Auslagerung im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) mit 0,1 M Na_2SO_4 - Zusatz bei 250 °C am Korrosionspotential (ungesputterte und gesputterte (1 min) Oxidschicht)



- a — 150 °C 0,3 M B/B
- b — 250 °C 0,3 M B/B
- c — 150 °C 0,03 M B/B+0,01 M Cl⁻
- d — 250 °C 0,03 M B/B+0,01 M Cl⁻

Bild 21 Anodische Stromdichte- Potential- Kurven des Stahls X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) mit 0,01 M NaCl- Zusatz nach 20 h Expositionszeit bei 150 °C und 250 °C im Vergleich zu den im 0,3 M Borsäure/ Borat- Puffer gemessenen Kurven ($\Delta U/ \Delta t = 0,2$ mV/ s) (Start: $U_{Korr} - 50$ mV)

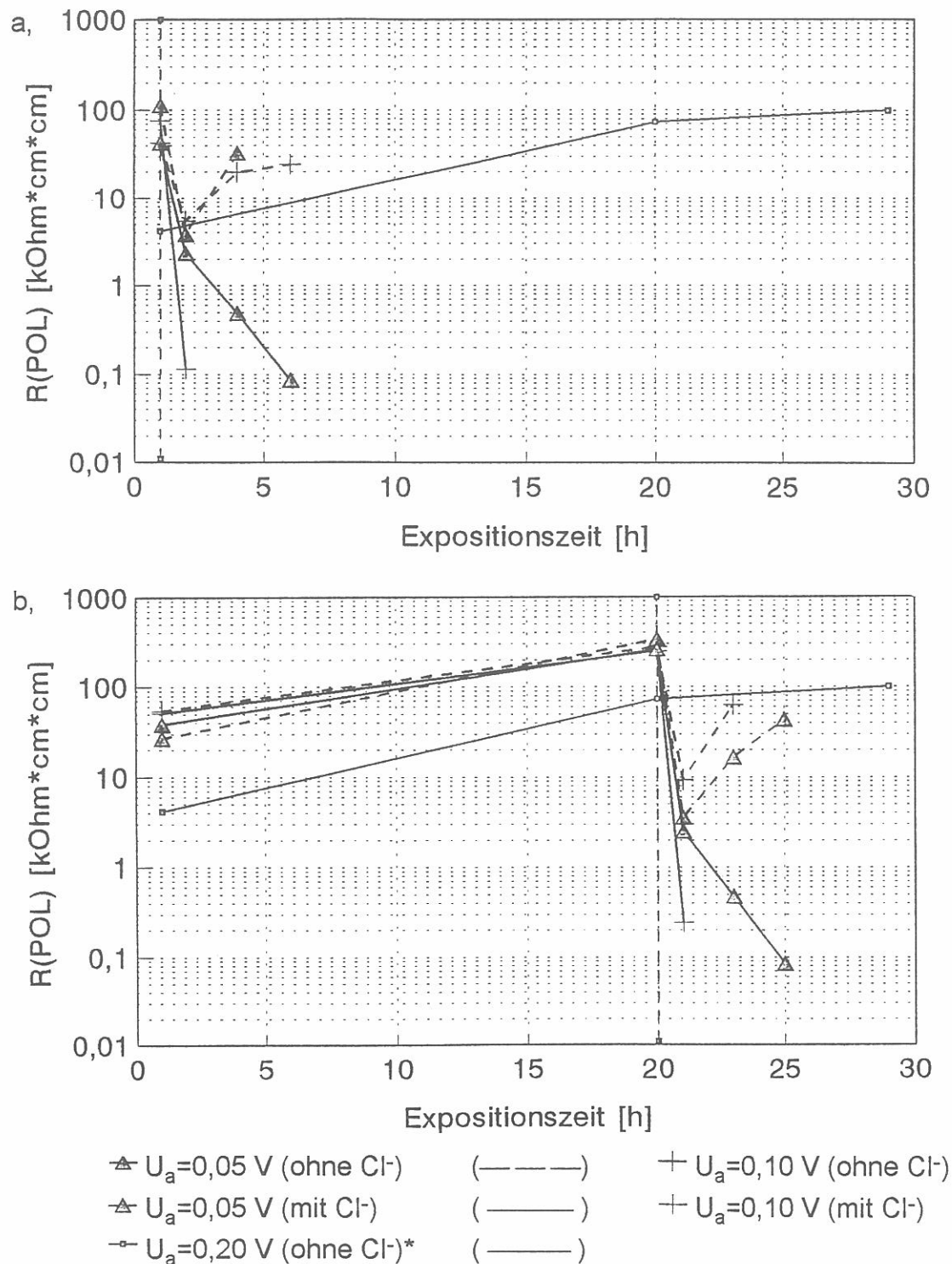
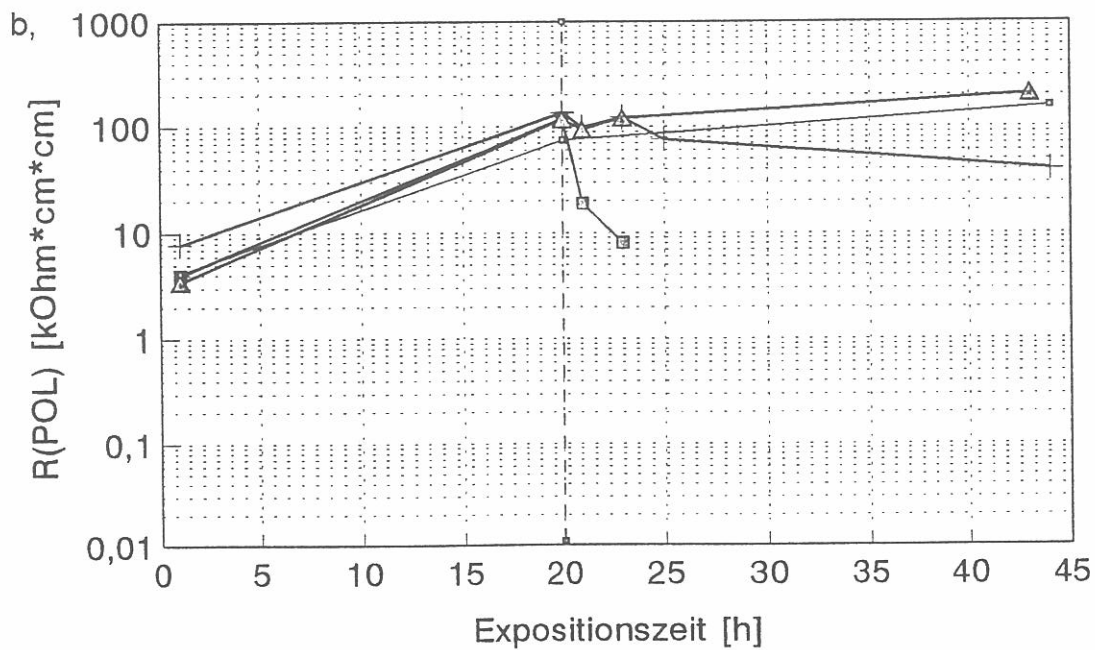
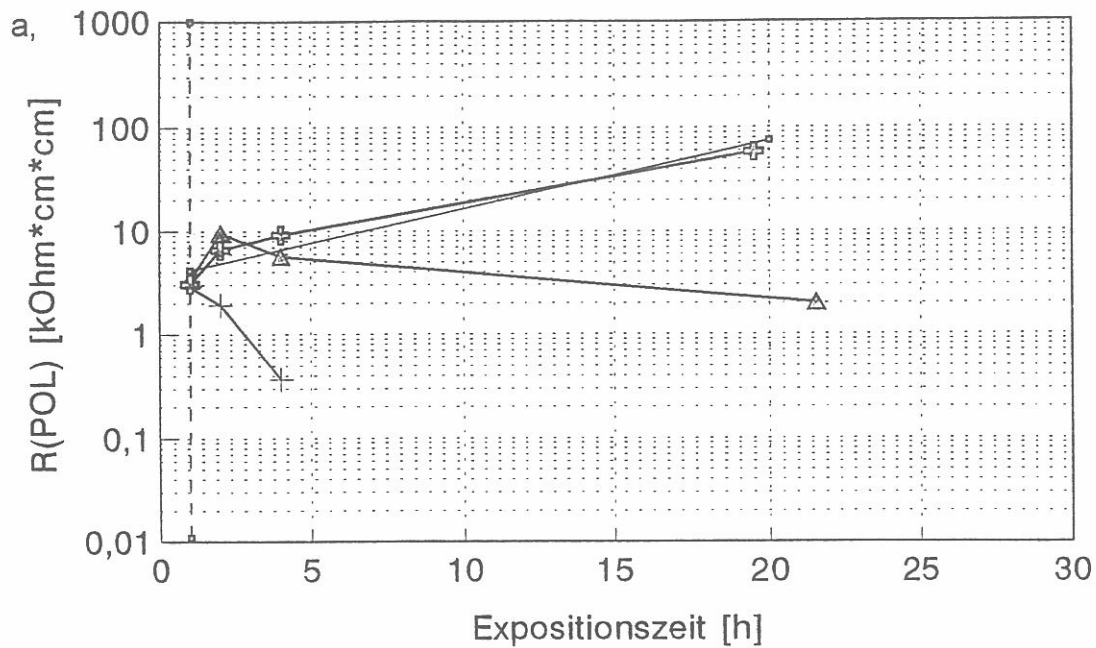


Bild 22 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer ($pH \approx 8$) bei 150 °C während der Schichtbildung am Korrosionspotential und anschließendem Sprung zu anodischem Potential mit/ ohne 0,01 M NaCl- Dosierung vor dem Sprung
 *($U_{anod} = 0,20$ V ohne Cl^- --> **Bild 12**)

a, 1 h Schichtbildung

b, 20 h Schichtbildung

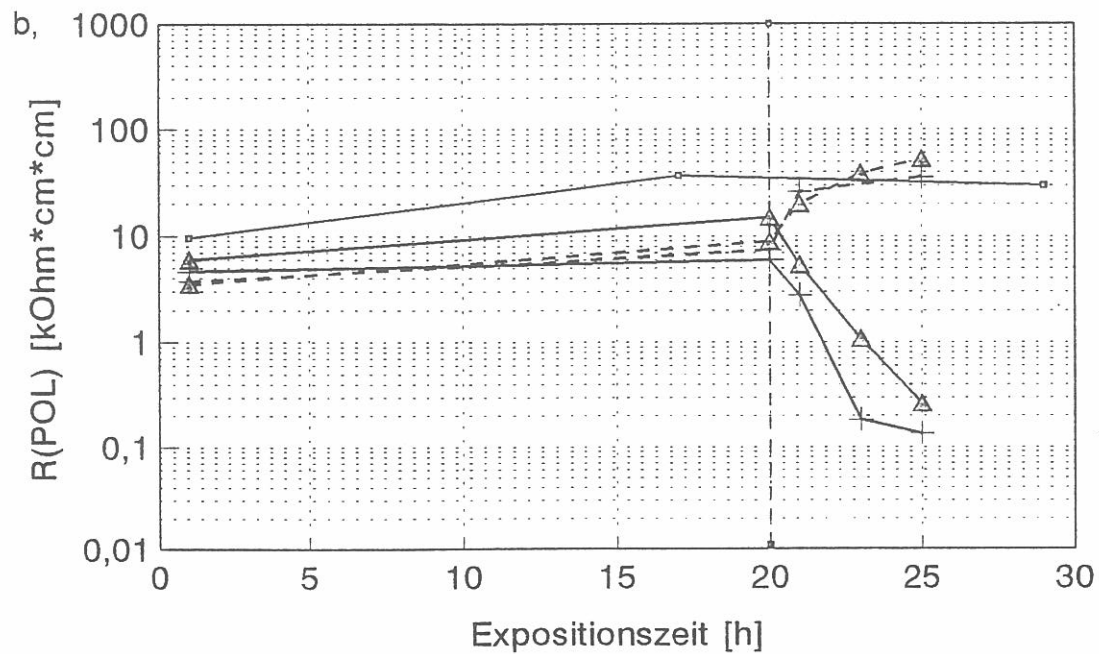
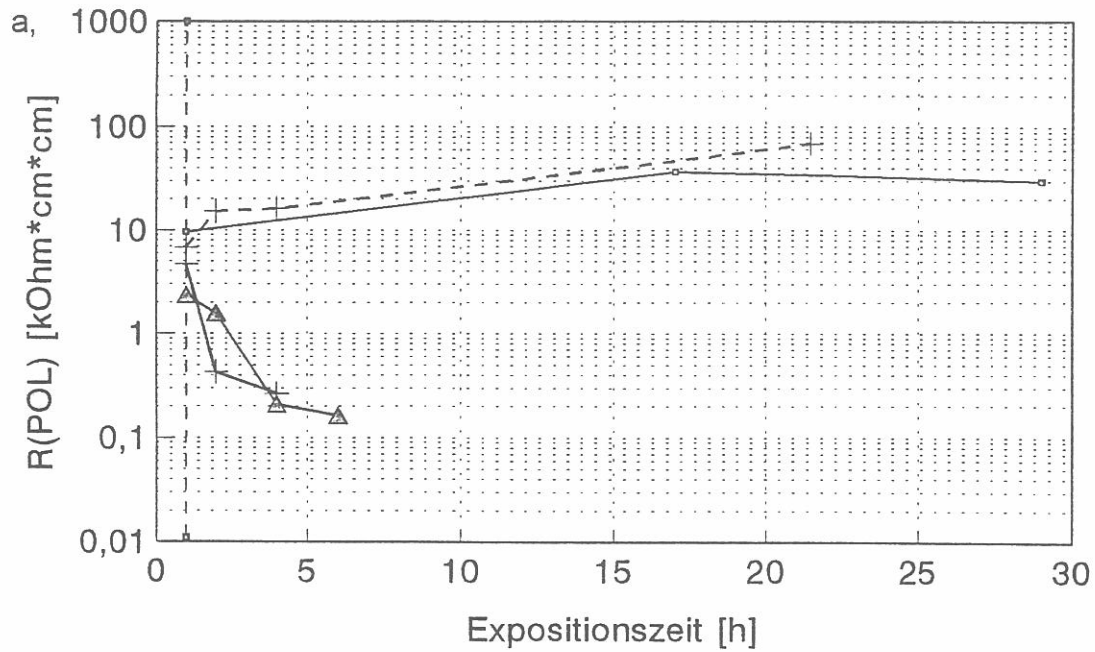


- | | | |
|--|-------|--|
| \square $U_a = 0,00$ V (mit Cl^-) | (—) | \triangle $U_a = 0,05$ V (mit Cl^-) |
| $+$ $U_a = 0,10$ V (mit Cl^-) | (—) | \times $U_a = 0,20$ V (mit Cl^-) |
| \circ $U_a = 0,20$ V (ohne Cl^-)* | (—) | |

Bild 23 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer ($pH \approx 8$) bei 150 °C während der Schichtbildung bei anodischem Potential und nach 0,01 M NaCl-Dosierung
 *($U_{anod} = 0,20$ V ohne Cl^- --> **Bild 12**)

a, 1 h Schichtbildung

b, 20 h Schichtbildung



\triangle $U_a = 0,05 \text{ V}$ (ohne Cl^-) (---) $+$ $U_a = 0,10 \text{ V}$ (ohne Cl^-)
 \triangle $U_a = 0,05 \text{ V}$ (mit Cl^-) (—) $+$ $U_a = 0,10 \text{ V}$ (mit Cl^-)
 \square $U_a = 0,05 \text{ V}$ (ohne Cl^-)* (—)

Bild 24 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) bei 250 °C während der Schichtbildung am Korrosionspotential und anschließendem Sprung zu anodischem Potential mit/ ohne 0,01 M NaCl- Dosierung vor dem Sprung
 *($U_{\text{anod}} = 0,05 \text{ V}$ ohne Cl^- --> **Bild 12**)

a, 1 h Schichtbildung

b, 20 h Schichtbildung

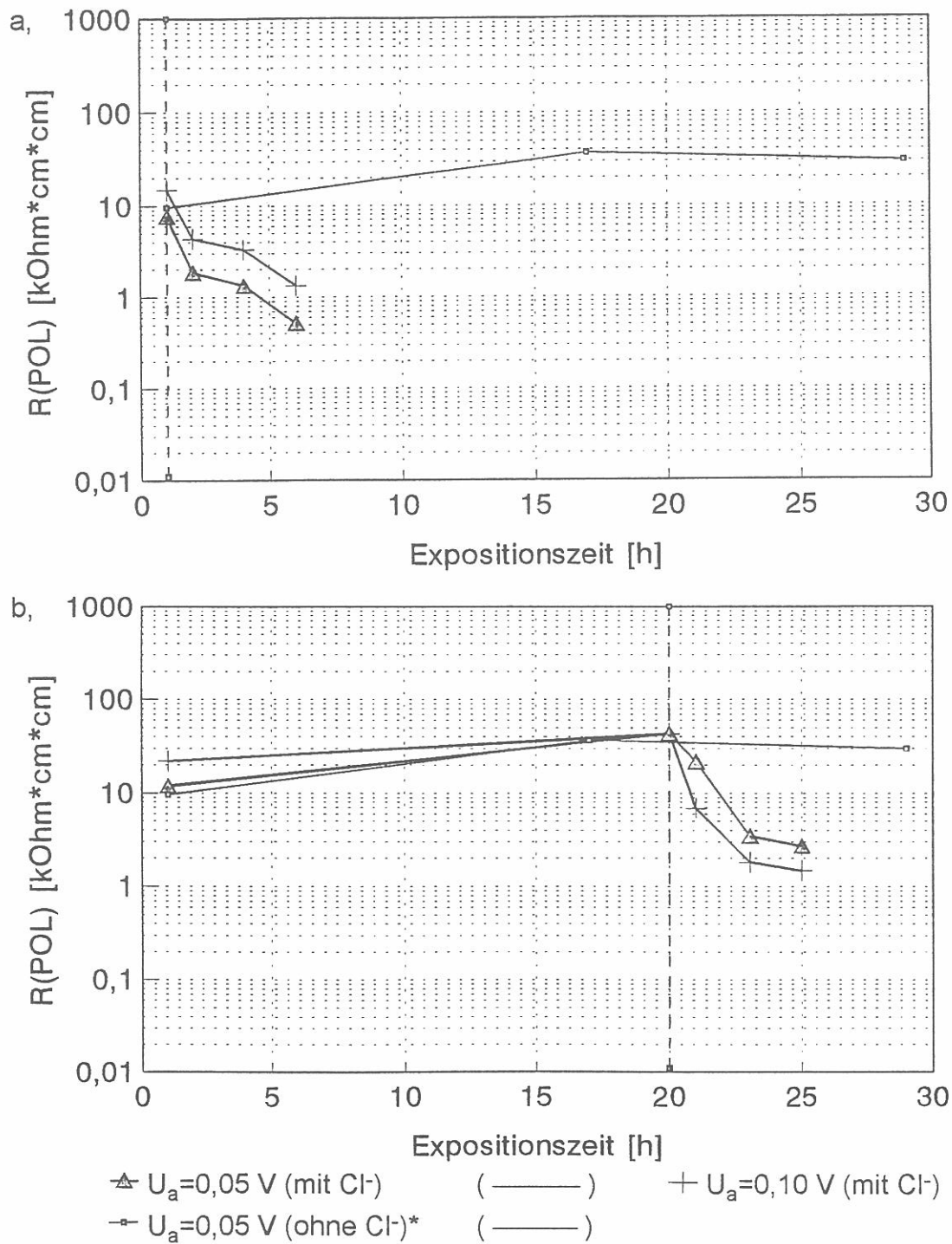
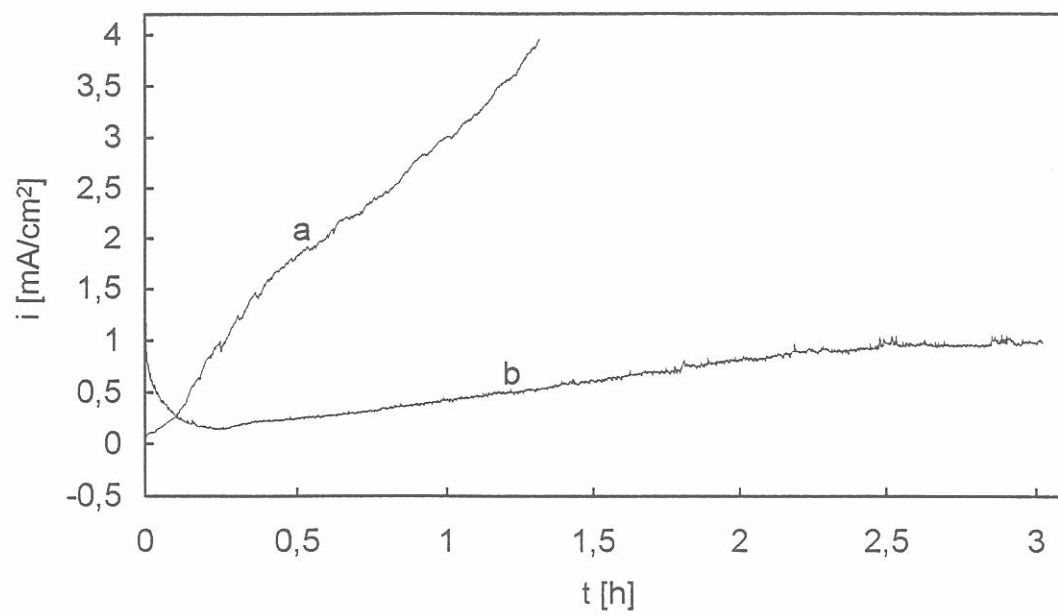


Bild 25 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) bei 250 °C während der Schichtbildung bei anodischem Potential und nach 0,01 M NaCl-Dosierung
 *($U_{\text{anod}} = 0,05 \text{ V ohne Cl}^- \rightarrow$ **Bild 12**)

a, 1 h Schichtbildung

b, 20 h Schichtbildung

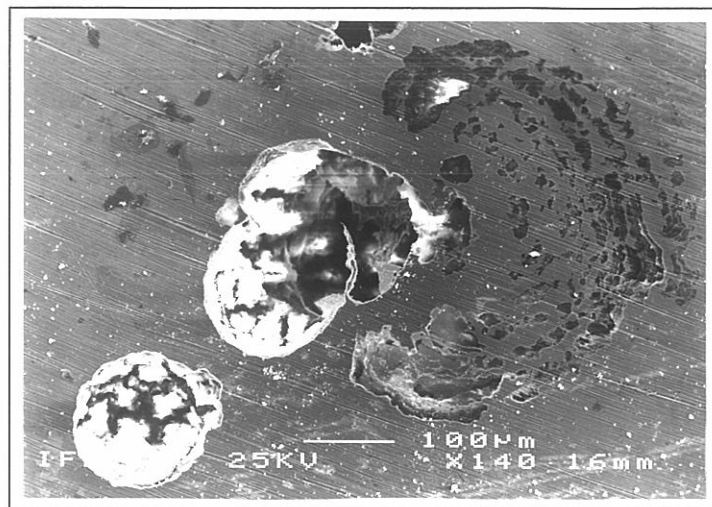


a — 150 °C

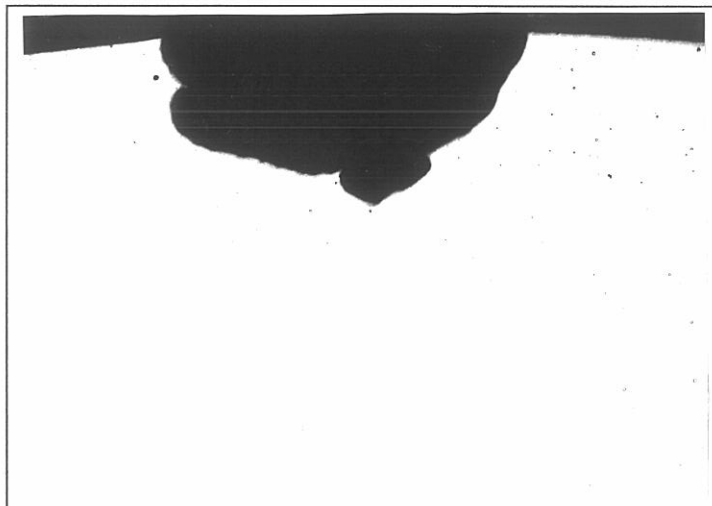
b — 250 °C

Bild 26 Stromdichte- Zeit- Kurven am Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Bor-säure/ Borat- Puffer nach 20 h Schichtbildung am Korrosionspotential, 0,01 M NaCl- Dosierung und Potentialsprung zu $U_{\text{anod}} = U_{\text{Loch}} = 0,10 \text{ V}$ bei 150 °C und 250 °C

a,



b,



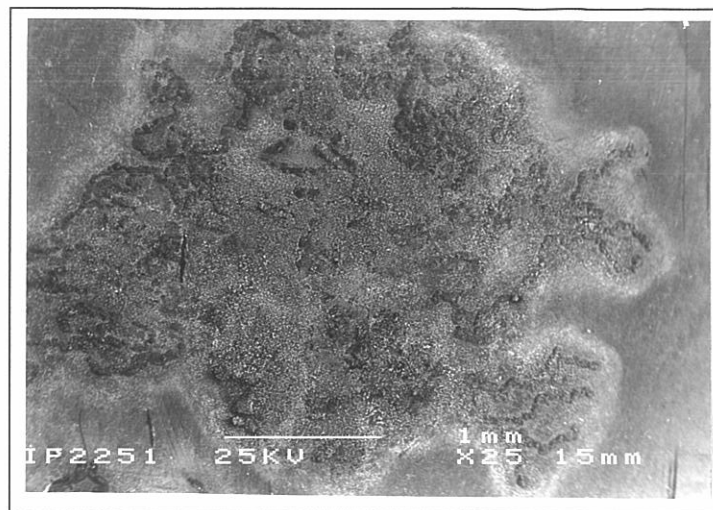
500 µm

Bild 27 Lochmorphologie auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/
Borat- Puffer mit 0,01 M NaCl- Zusatz bei 150 °C

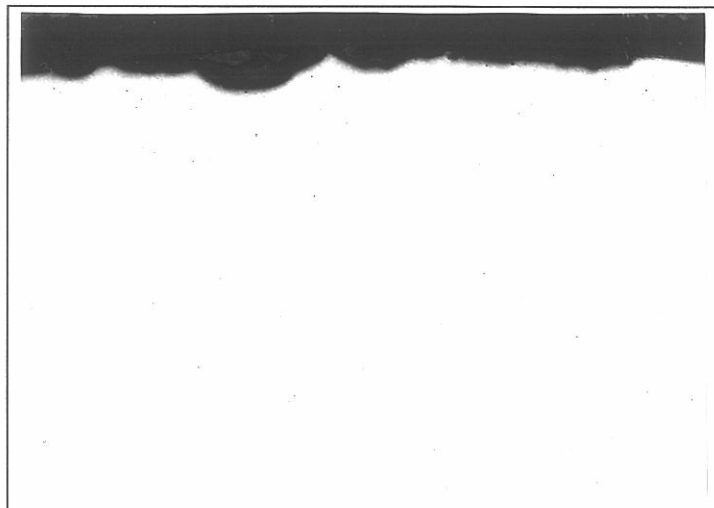
a, REM (Draufsicht x 140) b, Querschliff (50:1)

(Löcher in a, und b, nicht identisch)

a,



b,

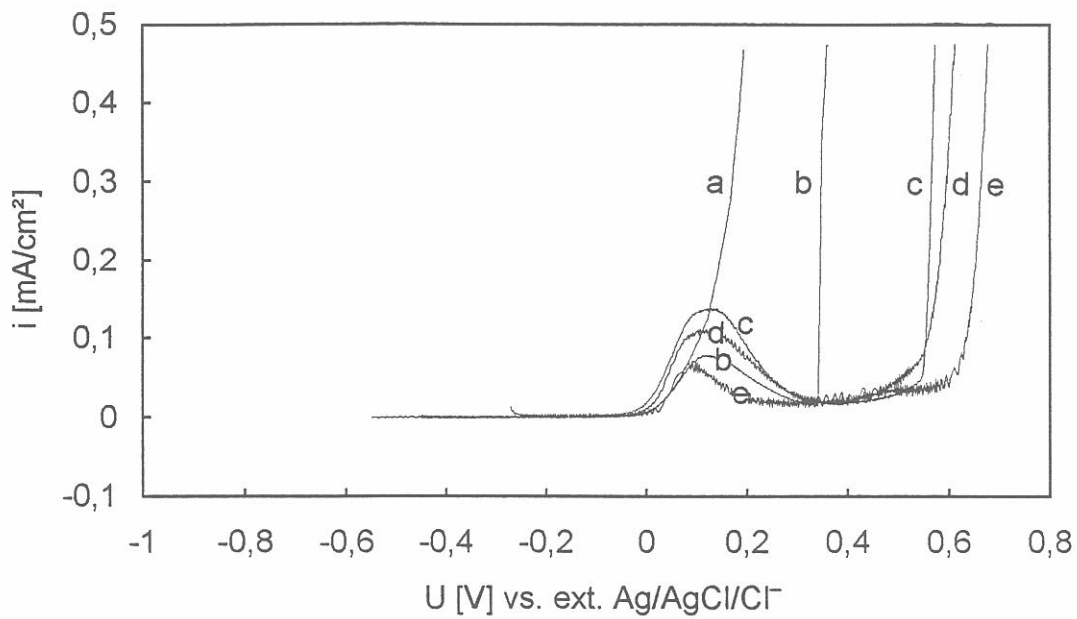


500 µm

Bild 28 Lochmorphologie auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/
Borat- Puffer mit 0,01 M NaCl- Zusatz bei 250 °C

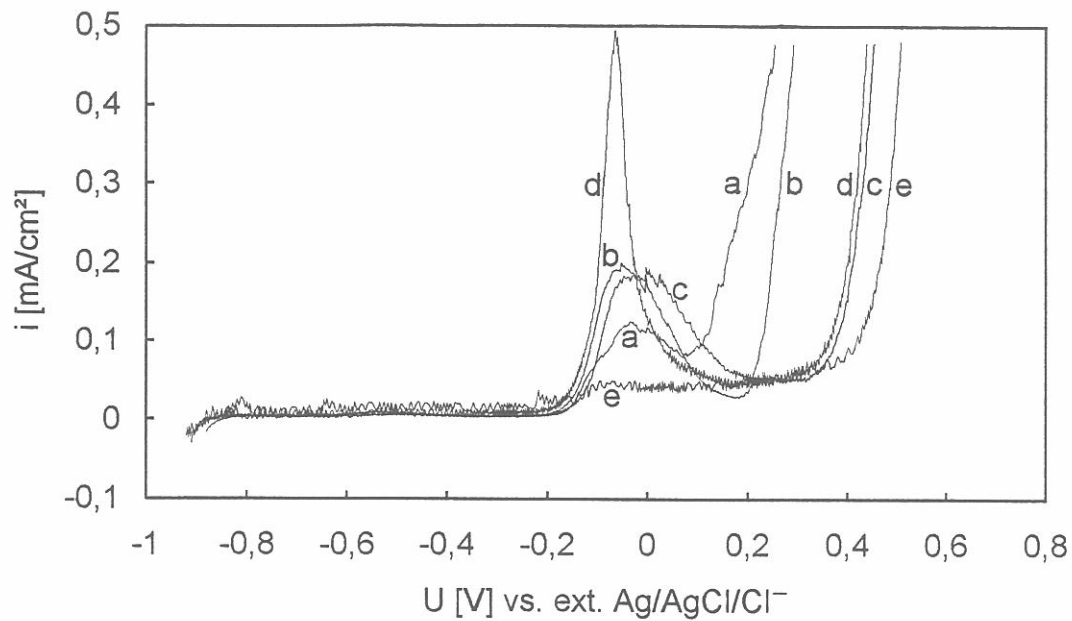
a, REM (Draufsicht x 25) b, Querschliff (50:1)

(Löcher in a, und b, nicht identisch)



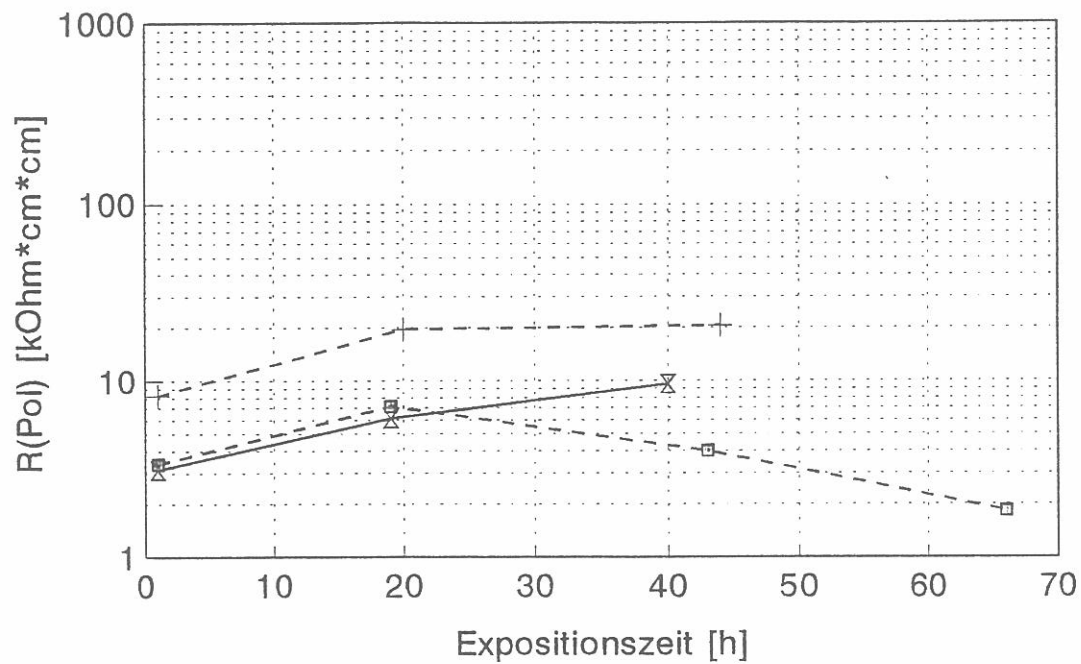
- a — 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻
- b — 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻ + 0,001 M SO₄²⁻
- c — 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻ + 0,01 M SO₄²⁻
- d — 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻ + 0,1 M SO₄²⁻
- e — 0,3 M B/B + 0,1 M SO₄²⁻

Bild 29 Anodische Stromdichte- Potential- Kurven des Stahls X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) mit 0,01 M NaCl- und verschiedenen Na₂SO₄- Zusätzen nach 20 h Expositionszeit bei 150 °C im Vergleich zu den im nur chlorid- und nur sulfathaltigen Boratpuffer gemessenen Kurvenverläufen ($\Delta U / \Delta t = 0,2 \text{ mV / s}$) (Start: $U_{\text{Korr}} - 50 \text{ mV}$)



- a — 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻
- b — 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻ + 0,001 M SO₄²⁻
- c — 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻ + 0,01 M SO₄²⁻
- d — 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻ + 0,1 M SO₄²⁻
- e — 0,3 M B/B + 0,1 M SO₄²⁻

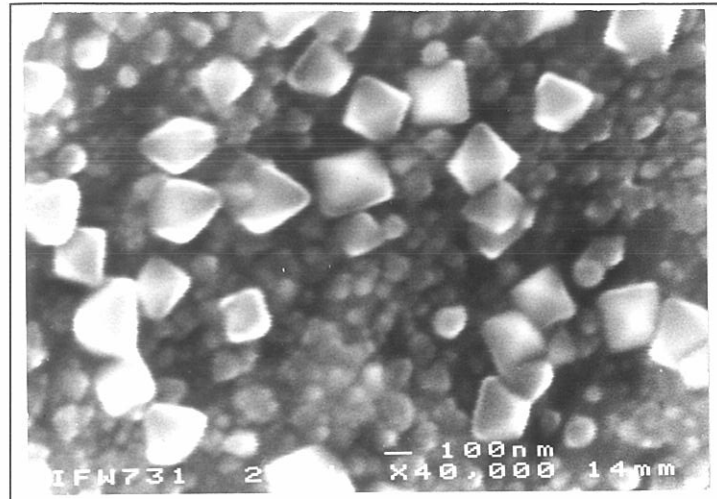
Bild 30 Anodische Stromdichte- Potential- Kurven des Stahls X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH \approx 8) mit 0,01 M NaCl- und verschiedenen Na₂SO₄- Zusätzen nach 20 h Expositionszeit bei 250 °C im Vergleich zu den im nur chlorid- und nur sulfathaltigen Boratpuffer gemessenen Kurvenverläufen ($\Delta U / \Delta t = 0,2 \text{ mV / s}$) (Start: U_{Korr} - 50 mV)



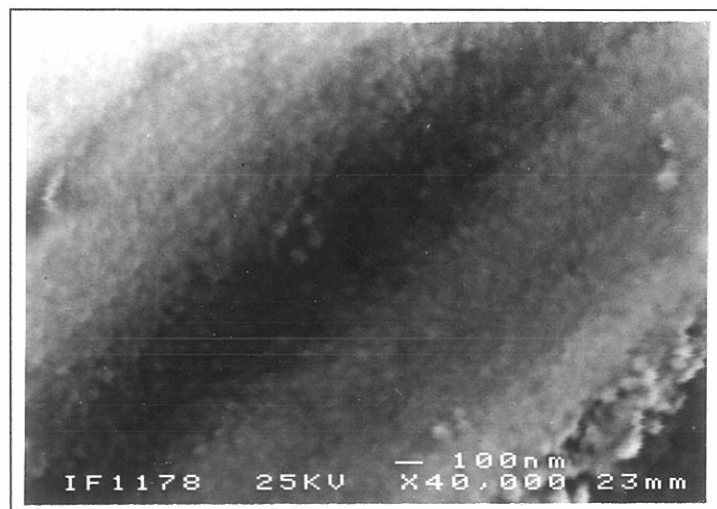
- 0,3 M B/B (— — —)
 + 0,3 M B/B+0,1 M SO₄²⁻ (— — —)
 × 0,03 M B/B+0,01 M Cl⁻+0,1 M SO₄²⁻ (———)

Bild 31 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit für X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH₈) mit 0,01 M NaCl- und 0,1 M Na₂SO₄- Zusatz bei 250 °C am Korrosionspotential im Vergleich zu den im zusatzfreien und im sulfathaltigen Boratpuffer ermittelten Werten

0,3 M B/B



0,3 M B/B
+0,1 M SO_4^{2-}



0,03 M B/B
+0,01 M Cl^-
+0,1 M SO_4^{2-}

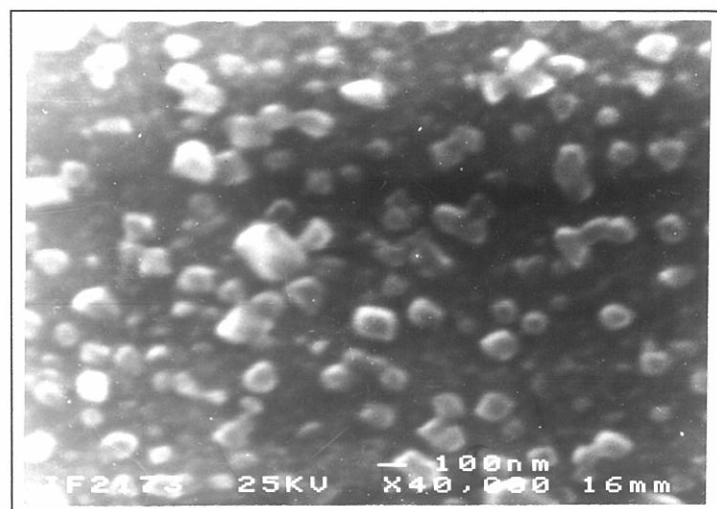
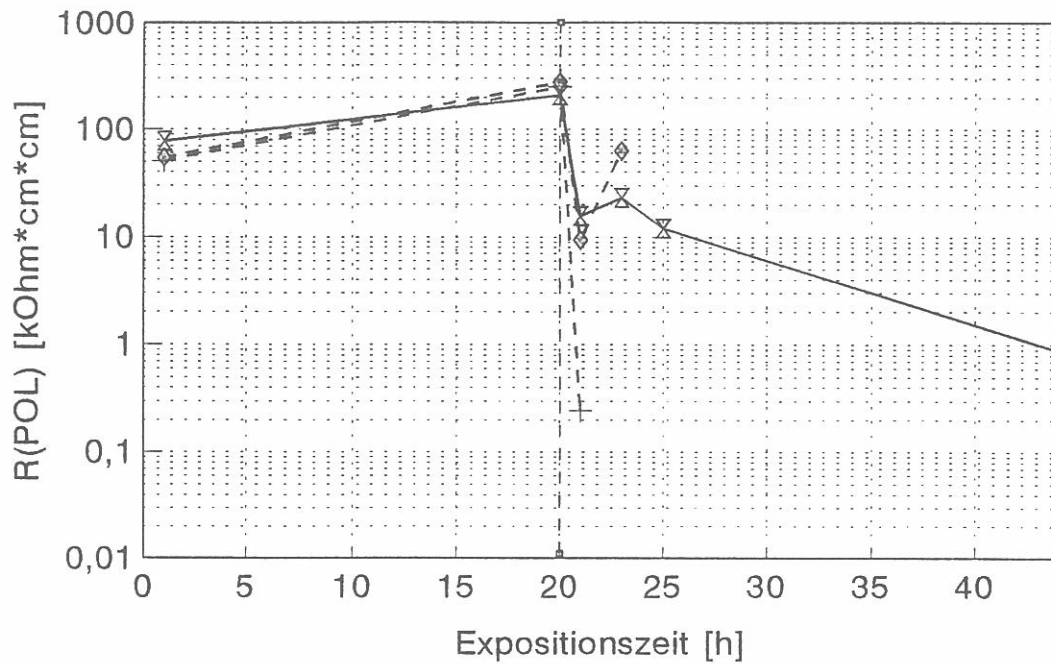
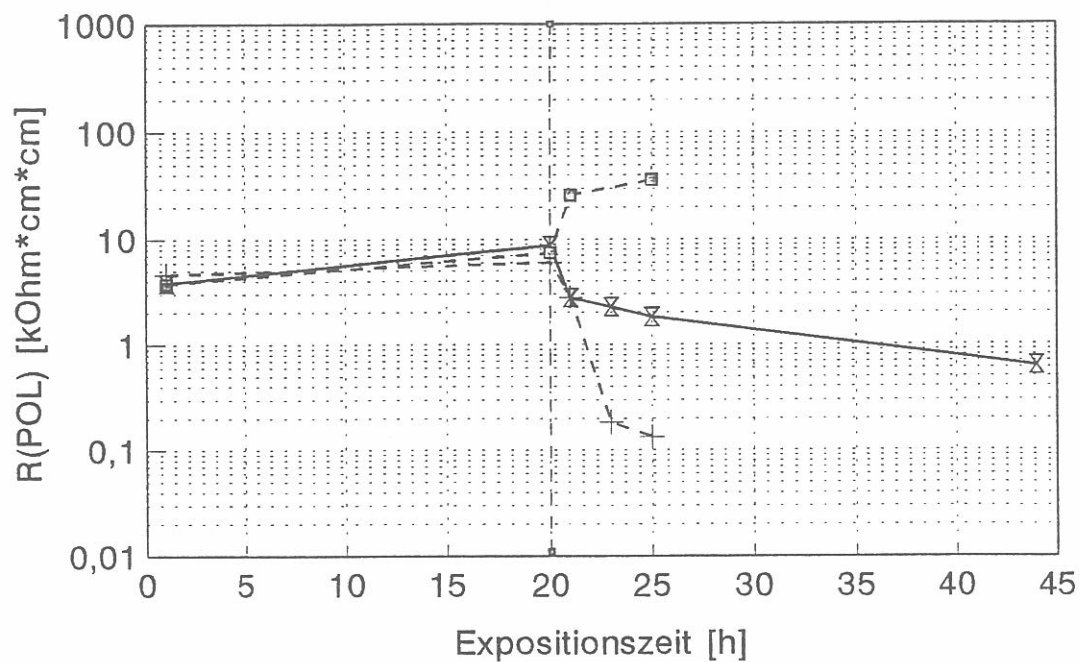


Bild 32 REM- Aufnahme der oxidischen Oberflächenschicht des Stahls X6CrNiTi18 10 nach Auslagerung im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer ($\text{pH} \approx 8$) mit 0,01 M NaCl- und 0,1 M Na_2SO_4 - Zusatz bei 250 °C am Korrosionspotential im Vergleich zur im zusatzfreien und im sulfathaltigen Boratpuffer beobachteten Oxidschichtmorphologie



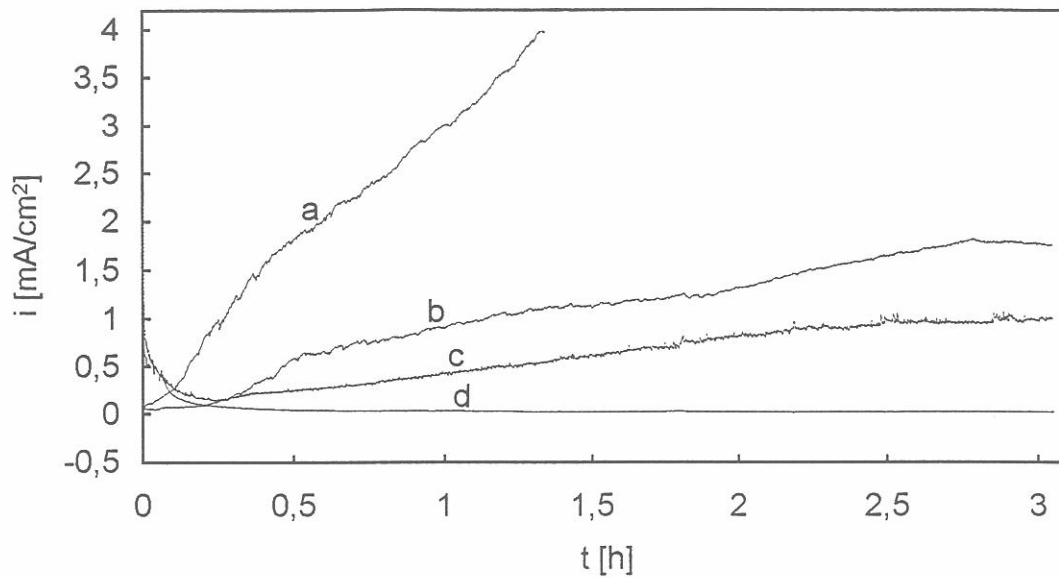
- ◇ 0,03 M B/B (— — —)
- + 0,03 M B/B + 0,01 M Cl⁻ (— — —)
- ⊗ (0,03 M B/B + 0,001 M SO₄²⁻) + 0,01 M Cl⁻ (———)

Bild 33 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit bei 150 °C während 20 h Schichtbildung am Korrosionspotential im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH_≈ 8) mit 0,001 M Na₂SO₄-Zusatz, anschließender 0,01 M NaCl- Dosierung und Sprung zu U_{anod} = 0,1 V im Vergleich zu den im zusatzfreien und im chloridhaltigen Boratpuffer ermittelten Werten



- ▣ 0,03 M B/B (— — —)
- + 0,03 M B/B+0,01 M Cl⁻ (— — —)
- ⊗ (0,03 M B/B+0,001 M SO₄²⁻)+0,01 M Cl⁻ (———)

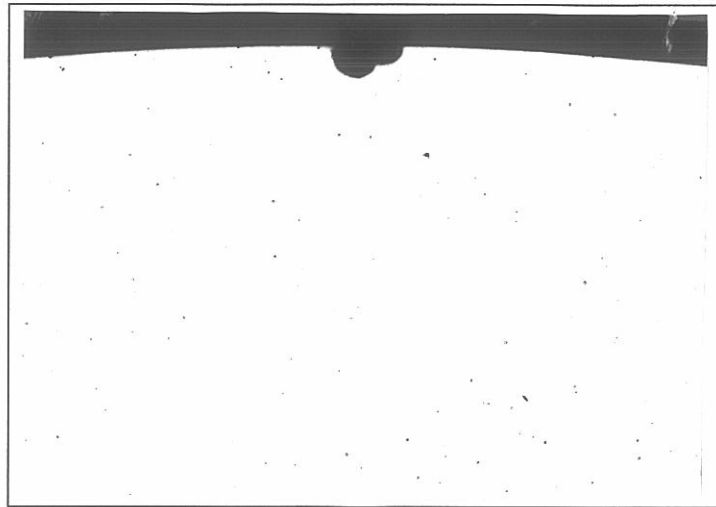
Bild 34 Polarisationswiderstände in Abhängigkeit von der Expositionszeit bei 250 °C während 20 h Schichtbildung am Korrosionspotential im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer (pH_≈ 8) mit 0,001 M Na₂SO₄-Zusatz, anschließender 0,01 M NaCl- Dosierung und Sprung zu U_{anod}= 0,1 V im Vergleich zu den im zusatzfreien und im chloridhaltigen Boratpuffer ermittelten Werten



- a — 150 °C 0,03 M B/B+0,01 M Cl⁻
 b — 150 °C (0,03 M B/B+0,001 M SO₄²⁻)+0,01 M Cl⁻
 c — 250 °C 0,03 M B/B+0,01 M Cl⁻
 d — 250 °C (0,03 M B/B+0,001 M SO₄²⁻)+0,01 M Cl⁻

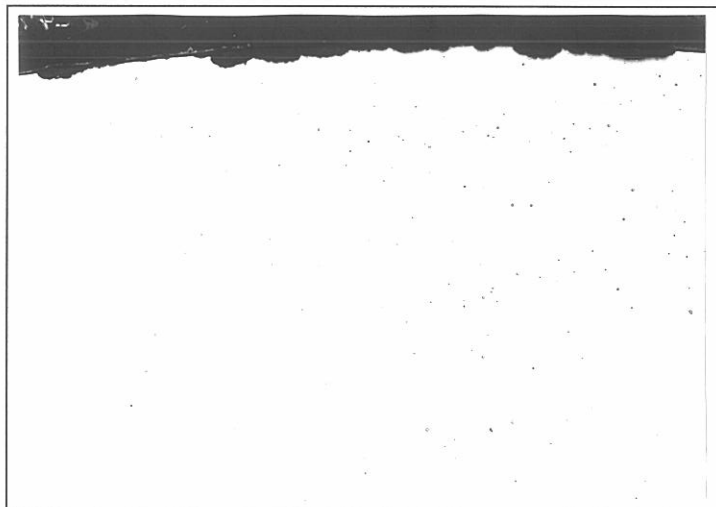
Bild 35 Stromdichte- Zeit- Kurven am Stahl X6CrNiTi18 10 nach 20 h Schichtbildung am Korrosionspotential im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer mit 0,001 M Na₂SO₄- Zusatz, anschließender 0,01 M NaCl- Dosierung und Potentialsprung zu $U_{\text{anod}} = 0,1 \text{ V}$ bei 150 °C und 250 °C im Vergleich zu Messungen ohne Sulfatzusatz

150 °C



500 µm

250 °C



500 µm

Bild 36 Querschliffe (50 : 1) lokaler Korrosionslöcher auf dem Stahl X6CrNiTi18 10 im 0,03 M Borsäure/ Borat- Puffer mit 0,01 M NaCl- und 0,001 M Na₂SO₄- Zusatz bei 150 °C und 250 °C